FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 23 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 35

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 132 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 5

Originalabhandlungen.

Seite

Wickbold, Reinhold, Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. II. Mitteilung. Mit 4 Textabbildungen 321

Kluge, Arno, und **Hans-Albert Lehmann,** Die gasvolumetrische Bestimmung von drei- und fünfwertigem Stickstoff in der gleichen Lösung. Mit 1 Textabbildung 328

Gericke, S., und **B. Kurmies,** Die Bestimmung kleiner Fluormengen in verschiedenen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 335

Koch, J., und **G. Bretthauer,** Über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Milchsäure in Süßmost und Wein. Mit 1 Textabbildung 346

Kurze Mitteilung.

Theilacker, Walter, Zur Verwendung von Stärkelösung in der Jodometrie . 356

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls, G. m. b. H., Marl (Kreis Recklinghausen).

Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse.

II. Mitteilung[1].

Von

REINHOLD WICKBOLD.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1950.)

Das Eluieren von Kationenbelegungen.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten über die analytische Anwendung des Ionenaustauschprinzips[2] befassen sich vorwiegend mit der Weiterverarbeitung des Filtrats, sei es, um die Menge der gebildeten Säure zu titrieren oder um für eine nachfolgende gravimetrische Bestimmung — beispielsweise des Sulfat-Ions — störende Kationen zu entfernen. Man kann aber auch umgekehrt auf die Wiedergewinnung der vorübergehend im Austauscher gebundenen Kationen hinarbeiten. Dazu ist erforderlich, die Bedingungen zu kennen, unter denen das Herauslösen einer Kationenbelegung quantitativ erfolgt. Dieses Eluieren ist gleichbedeutend mit dem Regenerieren der Austauschersäule. Nach der in der I. Mitteilung festgelegten Arbeitsweise werden dazu 250 ml 10%iger Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 10—15 ml/min angewendet. Die folgende Versuchsreihe wurde durchgeführt, um festzustellen, ob diese Maßnahme für alle Kationenbelegungen zu deren quantitativem Eluieren ausreicht. Die Säule wurde hierzu mit 20 mval eines Kations belegt und das Eluieren nach den Bedingungen des Regenerierens vorgenommen. Das Filtrat wurde im 500 ml-Meßkolben aufgefangen und die Säule solange ausgewaschen, bis der Kolben zur Marke aufgefüllt war. Die quantitative Bestimmung des jeweiligen Kations konnte dann nach den üblichen analytischen Methoden erfolgen. Dank der stets gleichförmigen Zusammensetzung dieser Filtrate — Chloride der Kationen in salzsaurer Lösung — konnte für die Alkalien und Erdalkalien ein vereinfachtes maßanalytisches Verfahren angewendet werden.

Danach dampft man die salzsaure Lösung bzw. einen aliquoten Teil derselben auf einer Heizplatte zur Trockne, behandelt den Trockenrückstand 2 Std im Trockenschrank bei 150° C, um die letzten Reste Salzsäure zu vertreiben, löst das Chlorid in Wasser und titriert nach

[1] I. Mitteilung diese Z. **132**, 241 (1951).

[2] Literatur s. I. Mitteilung.

MOHR, oder falls Chromatniederschlag auftreten könnte, nach VOLHARD, das dem Kation äquivalente Chlorid mit Silbernitrat. Diese einfache Methode erwies sich als sehr genau mit Ausnahme der Bestimmung des Ammoniums und des Magnesiums. Daß das Ammoniumchlorid infolge höherer Flüchtigkeit die Trocknungstemperatur von 150° nicht gut verträgt, dürfte einleuchten. Beim Magnesiumchlorid scheint Salzsäureabspaltung und Bildung von Oxychlorid stattzufinden, so daß man hierbei zweckmäßig die Temperatur auf 110—120° C ermäßigt. Die Trockenzeit erhöht sich dabei auf 3 Std.

Der Versuch, auch die Bestimmung der 2wertigen Schwermetalle über die Chloride argentometrisch durchzuführen, scheiterte an der mehr oder weniger starken Hydrolyse dieser Chloride. Die Schwermetalle wurden daher nach den üblichen analytischen Verfahren bestimmt. Die in Tab. 1 mitgeteilten Ergebnisse wurden in der beschriebenen Weise erhalten.

Tabelle 1. *Das Herauslösen von Kationenbelegungen.* (Wofatit K).

Belegen		Eluieren	
Salz	Belegung mval	Eluat mval	Prozent der Belegung eluiert
NaCl	19,75	19,81	100,3
KCl	21,74	21,71	
	20,15	20,18	100,0
$MgCl_2$	20,19	20,10	99,6
NH_4Cl	19,94	19,85	99,6
$CuCl_2$	18,13	18,15	100,1
$ZnSO_4$	15,69	15,65	99,8
$Cd(CH_3COO)_2$ . . .	19,64	19,63	100,0
$Co(NO_3)_2$	20,08	19,99	99,6
$NiSO_4$	19,32	19,28	99,8
$MnSO_4$	18,81	18,85	100,2
$CaCl_2$	20,95	20,40	97,3
$SrCl_2$	20,22	19,49	96,3
$BaCl_2$	17,20	14,04	81,7

Es zeigt sich, daß die Alkali- und Schwermetallbelegungen quantitativ aus der Wofatitsäule herausgelöst werden. Die Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlergrenze. Die Erdalkalimetallbelegungen hingegen werden nur unvollkommen eluiert. Es äußert sich hierin eine größere Affinität der Erdalkalien zum Wofatit.

Das quantitative Herauslösen der Erdalkalien mußte daher weiter untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Konzentration der Regeniersäure variiert

wurde. Die Versuche wurden mit Calcium-Belegungen vorgenommen, die Bestimmung des Calciums geschah, wie oben beschrieben, argentometrisch über das Chlorid. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2.
(Wofatit KS)

Belegen		Eluieren		
Einwaage g $CaCl_2$-Lösung	mval Ca	Eluiermittel (je 250 ml)	mval Ca	Prozent der Belegung eluiert
6,1868	18,50	10% HCl	17,40	94,0
5,6923	17,03	15% HCl	16,05	94,0
5,9750	17,88	20% HCl	16,73	94,2

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß durch Änderung der Konzentration der Eluierlösung ein verbessertes Herauslösen nicht zu erreichen ist. Die nächste Versuchsreihe, wiederum mit einer Ca-Belegung durchgeführt, sollte zeigen, welche Wirkung durch Variieren der Durchlaufgeschwindigkeit erzielt werden kann; Eluiermittel war 10%ige Salzsäure.

Tabelle 3.
(Wofatit KS)

Belegen		Eluieren		
Einwaage g $CaCl_2$-Lösung	mval Ca	Durchlaufgeschwindigkeit ml/min	mval Ca	Prozent der Belegung eluiert
5,0845	15,16	168	12,68	83,7
5,6710	16,93	25	15,23	90,0
5,6395	16,80	15	15,80	94,0
5,7888	17,25	8	17,13	99,3

Man erkennt, daß durch die Herabsetzung der Durchlaufgeschwindigkeit das Lösen einer Belegung sehr verbessert wird. Allerdings werden dadurch längere Wartezeiten unvermeidlich. Das quantitative Eluieren einer Belegung von 20 mval Calcium wird danach über 1 Std in Anspruch nehmen. Da Barium erfahrungsgemäß noch fester am Wofatit haftet, wird das Herauslösen einer solchen Belegung noch mehr Zeit beanspruchen.

Bei dem Versuch, den Eluiervorgang abzukürzen, wurde davon ausgegangen, daß beim Belegen einer Säule mit 20 mval diese Belegung nur etwa das obere Drittel der Säule besetzt. Beim Eluieren müssen die herausgelösten Kationen den unbelegten Teil der Säule passieren und haben dort vielfach Gelegenheit, sich erneut festzusetzen. Zwar werden sie immer wieder von nachströmender Säure in Bewegung gesetzt. Im Endeffekt ist diese Bewegung aber um so stärker gehemmt, je größer

die Affinität des betreffenden Kations zum Wofatit ist. Es liegt nahe, das Gegenstromprinzip beim Lösen zu versuchen. Strömt das Eluiermittel in umgekehrter Richtung durch die teilweise belegte Säule, so trifft sie erst auf dem letzten Stück ihres Weges auf die Kationenbelegung. Die in Lösung gehenden Kationen werden dann auf kürzestem Wege aus der Säule entfernt. Anstatt das Eluiermittel von unten nach oben durchzugeben, was eine zusätzliche Säurezuleitung mit erhöhtem Vorratsbehälter zur Erzielung des nötigen Druckes sowie eine Ableitung des Eluates am Kopf der Säule erfordert hätte, wurde folgende technische Lösung gefunden. Nach erfolgtem Belegen wird die Säule einfach gekippt, so daß die am Kopf befindliche Belegung nach unten kommt. Zur praktischen Durchführung dieser Maßnahme wird die Säule als zylindrisches Rohr ausgebildet, das unten und oben je einen Normalschliffkern trägt (siehe hierzu Abb. 1).

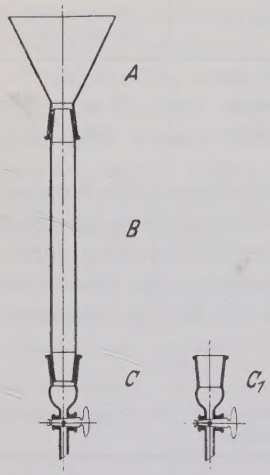


Abb. 1. Kippsäule.

Im folgenden wird diese Säulenform als Kippsäule bezeichnet.

Das obere Aufsatzstück A trägt auf der Schliffhülse einen Einfülltrichter. Das untere Ansatzstück C besteht aus einer Schliffhülse, die sich zu einem Glasrohr verjüngt, das den Absperrhahn trägt. Das Ansatzstück C muß zweimal vorhanden sein. Vor dem Drehen der Säule wird der Einfülltrichter A abgenommen und durch das Hahnstück C' ersetzt. Nach erfolgtem Drehen wird jetzt das obere Hahnstück C wiederum mit dem Einfülltrichter A vertauscht. Das Lösen kann nun in gewohnter Weise von oben nach unten vorgenommen werden. Damit sich die Austauscherschicht beim Drehen nicht verschieben bzw. herausfallen kann, wird sie beiderseits durch Glaswollepfropfen gehalten. Vor Inbetriebnahme ist darauf zu achten, daß das Ansatzstück C ganz mit Wasser gefüllt ist. Das erreicht man, wenn man den Trichter A durch Ansatzstück C' ersetzt und oben Vakuum anlegt. Das Abflußrohr läßt man in Wasser eintauchen und öffnet vorsichtig den unteren Hahn. Dabei füllen sich Ansatzstück und Säule mit Wasser. Vor dem Drehen der Säule ist diese Operation zu wiederholen, damit sich auch das aufgesetzte Ansatzstück C' ebenfalls mit Wasser füllen kann, da es nach dem Drehen die Rolle von C übernimmt. Diese nur wenige Minuten erfordernde Vorbereitung ist unbedingt erforderlich, wenn man sich vor störenden Lufteinschlüssen sichern will. Die einzelnen Elemente der Säule werden zweckmäßig durch Spiralfedern gesichert. (In der Abb. fortgelassen).

Die folgenden Versuche wurden mit einer solchen kippbaren Säule durchgeführt, um ihre Eignung zu erproben.

Abb. 2 gibt 2 Versuche wieder, in denen das Eluieren einer Bariumbelegung schrittweise analytisch verfolgt wurde. Es wurde einmal die Kippsäule und daneben die einfache Säule verwendet. Während aus der

Tabelle 4. *Eluieren mit Kippsäule.*
(250 ml 10%ige Salzsäure, Wofatit KS)

Belegung	mval	Im Eluat mval	Prozent herausgelöst	Nicht gekippte Säule zum Vergleich: Prozent herausgelöst
Ca	21,25	21,21	99,8	97,3
Sr	20,20	20,18	99,9	96,3
Ba	13,30	13,33	100,2	81,7

Kippsäule die Belegung zu 100% eluiert wird, gelingt das mit der einfachen Säule nur zu etwa 83%. Die Verzögerung des Kurvenanstiegs in beiden Fällen ist darauf zurückzuführen, daß zunächst aus den Säulen das Wasser verdrängt werden muß, bis die Kationen im Eluat erscheinen. Ebenso ist das Parallelgehen der unteren Kurve zur Abszisse bedingt durch das Nachwaschen der Säule, wenn die 250 ml Salzsäure die Säule passiert haben.

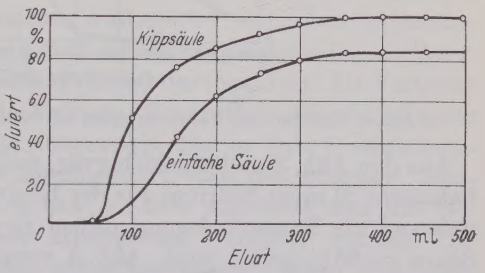


Abb. 2. Das Eluieren einer Bariumbelegung.

Da, wie später noch gezeigt werden wird, das Barium sich am schwersten aus einer Wofatitsäule eluieren läßt, dürfte nach den vorstehenden Versuchen die Kippsäule allen Anforderungen genügen, wenn es darauf ankommt, eine Belegung quantitativ zur weiteren analytischen Behandlung zu eluieren.

Das glatte Eluieren mit 10%iger Salzsäure im Gegenstrom ließ die Frage auftauchen, ob nicht auch eine Säure geringerer Konzentration hierfür geeignet sei. Daher wurde zunächst eine Versuchsreihe durchgeführt, in der jeweils 20 mval Natrium mit 100 ml Salzsäure verschiedener Konzentration eluiert und der im Eluat auftretende Anteil der Belegung ermittelt wurde. Diese Versuche wurden einmal mit der Kippsäule und zum Vergleich dazu mit der einfachen Säule durchgeführt. Schließlich wurde auch noch in einer Reihe bei gekippter Säule die Geschwindigkeit herabgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 als Kurven dargestellt. Hierbei ist die Abszisse im logarithmischen Maßstab unterteilt, um den großen untersuchten Konzentrationsbereich im Bild zusammenzudrängen. Kurve 1 wurde mit der Kippsäule bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 ml/min, Kurve 2 das gleiche bei 4 ml/min und Kurve 3 wurde mit der nicht gekippten Säule und einer Geschwindigkeit von 20 ml/min aufgenommen.

Eine weitere Versuchsreihe, in Abb. 4 graphisch wiedergegeben, zeigt das Lösen einer Bariumbelegung (20 mval) aus einer Kippsäule mit 100 ml Salzsäure verschiedener Konzentration.

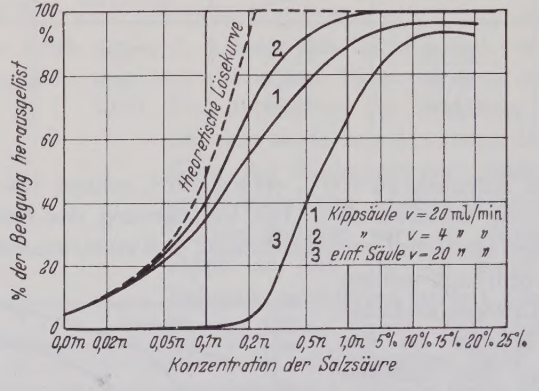


Abb. 3. Eluieren einer Natriumbelegung mit Salzsäure verschiedener Konzentration.

Aus den Abb. 3 und 4 geht hervor, daß bereits 100 ml einer 10%igen Salzsäure 20 mval Natrium aus der Kippsäule herauszulösen vermögen, während die Bariumbelegung davon zu etwa 90% und von 15%iger Säure zu 95% gelöst wird. Abb. 3 veranschaulicht, daß das Eluieren

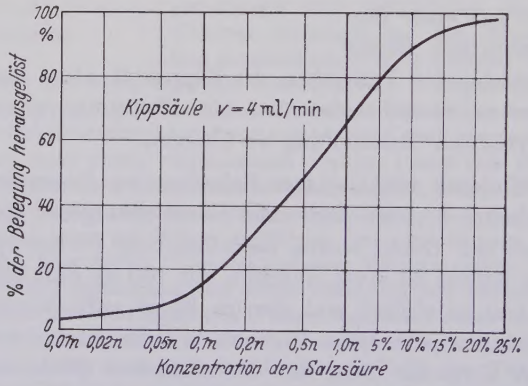


Abb. 4. Eluieren einer Bariumbelegung mit Salzsäure verschiedener Konzentration.

um so ökonomischer wird, je langsamer gelöst wird und je verdünnter die Salzsäure ist. In dem unteren Bereich ($< 0{,}05$ n Salzsäure) geht bereits Kurve 2 in die theoretische Lösekurve über. Diese theoretische Lösekurve begrenzt das Lösevermögen der angebotenen Säuremenge, da nicht mehr mval der Belegung gelöst werden können, als Säureäquivalente einwirken. Bei analytischer Arbeit wird man jedoch konzentriertere Säure anwenden, weil man damit schneller zum Ziel kommt und

eine zu große Verdünnung des Filtrats vermieden wird. Es ist daher nach wie vor eine mittlere Durchlaufgeschwindigkeit von 12—15 ml/min und eine Säurekonzentration von 10% anzuraten.

Die Umsetzung saurer Lösungen.

In der analytischen Praxis liegen nicht immer neutrale Lösungen vor. Die Fälle, daß man von sauren Lösungen ausgehen muß, dürften häufiger sein. Daß man Säuren selbst geringerer Konzentration verwenden kann, um eine Belegung aus dem Austauscher zu eluieren, wurde im letzten Kapitel durch Versuche festgestellt. Es war daher die Frage zu klären, inwieweit eine umzusetzende Lösung unter den Bedingungen der früher gegebenen Arbeitsvorschrift[1] Säure enthalten darf, ohne daß der quantitative Austausch in Frage gestellt ist. Da hierbei die unterschiedliche Affinität des jeweiligen Kations zum Austauscher einen entscheidenden Einfluß hat, wurden Versuche mit Salzlösungen verschiedenen Säuregehaltes mit 3 verschiedenen Kationenarten durchgeführt. Als Vertreter einer geringeren Affinität wurde Natrium, für mittlere Affinität Kupfer und für große Affinität Barium ausgewählt. Die in Tab. 5 zusammengestellten Versuche wurden so durchgeführt, daß der neutralen Salzlösung gemessene Mengen 0,1 n bzw. n Säure zugesetzt und die Gemische nach der beschriebenen Arbeitsweise wofatiert wurden. Die resultierende Lösung wurde mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot titriert und die zuvor zugesetzte Säure in Abzug gebracht. Die verbleibende Säuremenge wurde mit der errechneten verglichen und daraus der prozentuale Umsatz ermittelt. Das Volumen der aufgegebenen Lösung betrug jeweils 200 ml.

Tabelle 5. *Die Umsetzung saurer Lösungen.*

Die Lösung enthält		Prozentualer Austausch		
Metallkationen mval	H-Ionen mval	Barium	Kupfer	Natrium
20	2	100,1	100,0	100,0
20	5	100,2	100,0	99,8
20	10	100,0	99,8	99,9
20	15	100,1	100,0	98,7
20	20	100,0	99,7	97,3
20	30	99,8	96,3	92,5
20	50	100,0	—	—
20	70	96,0	—	—

Nach den Ergebnissen dieser Versuche kann eine Lösung von 20 mval Natriumsalz noch bis 10 ml n Salzsäure enthalten, ohne daß der vollständige Austausch in Frage gestellt wird. Bei der entsprechenden

[1] s. I. Mitteilung.

Kupfersalzlösung dürfen noch 20 ml n Salzsäure und bei der Bariumsalzlösung sogar noch 50 ml n Salzsäure zugegen sein. Der Austausch wird in dem gezeigten Ausmaß nur von praktisch vollständig dissoziierten Säuren behindert. Eine Säure mit kleiner Dissoziationskonstante kann daher in größerer Menge vorhanden sein. Als Beispiel sei die Essigsäure erwähnt, von der man beliebige Mengen einer Salzlösung zusetzen kann. Vermöge ihrer kleinen Dissoziationskonstanten werden die 10 mval H-Ionen dabei nicht erreicht, so daß der Umsatz stets vollständig bleibt.

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung einer Salzlösung in die freie Säure an einem mit Wasserstoffionen beladenen Austauscher werden die Kationen im Austauscher festgelegt. Es wird gezeigt, daß das quantitative Herauslösen der Kationen für ihre analytische Weiterverarbeitung besondere Maßnahmen erfordert. Hierzu wird eine kippbare Säule beschrieben, die die Anwendung der Säure im Gegenstrom gestattet und mit deren Hilfe es gelingt, auch sehr fest haftende Kationen, wie beispielsweise das Barium, quantitativ zu eluieren. Es wird ferner geprüft, inwieweit die Anwesenheit freier Säure den quantitativen Umsatz in einer Austauschersäule beeinflußt.

Dr. R. Wickbold, Marl, Kr. Recklinghausen, Bitterfelder Str. 14.

Aus dem I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin.

Die gasvolumetrische Bestimmung von drei- und fünfwertigem Stickstoff in der gleichen Lösung*.

Von

Arno Kluge und Hans-Albert Lehmann.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 15. Dezember 1950.)

In Anlehnung an bekannte Vorschriften zur gasvolumetrischen Bestimmung von 3- und 5wertigem Stickstoff wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, Nitrit- und Nitratstickstoff in Mengen unter 10 mg mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1,2% nacheinander in der gleichen Lösung zu bestimmen.

* Vgl. Hans-Albert Lehmann u. Arno Kluge: Zur Chemie des Schwefeltrioxyds, I. Mitteilung, Die Reaktion von Alkalinitrat und -nitrit mit Schwefeltrioxyd. Z. anorg. Chem. (im Druck).

Nitritstickstoff wird durch Umsetzung mit Amidosulfonsäure als Stickstoff bestimmt. Anschließend wird Nitratstickstoff durch salzsaure Eisen(II)-chloridlösung zu Stickstoffmonoxyd reduziert. Beide Gase werden in einem Azotometer über 33%iger Kalilauge aufgefangen.

Die Bestimmung des Nitratstickstoffs erfolgt also nach der bekannten Methode von Schlösing und Grandeau[1], modifiziert von Tiemann und Schulze[2]. Nach den Literaturangaben und den hier gemachten Erfahrungen ist diese Methode sehr genau. Die Nitratlösung wird mit Eisen(II)-chlorid und Salzsäure unter Luftausschluß erhitzt, wobei das Nitrat-Ion zu Stickstoffmonoxyd reduziert wird:

$$NO_3' + 3\,FeCl_2 + 4\,HCl \rightarrow NO + 3\,FeCl_3 + Cl' + 2\,H_2O.$$

Das entwickelte Gas kann nach den Literaturangaben über Quecksilber, Wasser, verdünnter Natronlauge oder 33%iger Kalilauge aufgefangen werden. Unter Berücksichtigung der Unhandlichkeit größerer Mengen Quecksilber und der Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser (1000 ml Wasser absorbieren bei 20° C 47 ml NO) und in verdünnter Natronlauge ist 33%ige Kalilauge am besten als Sperrflüssigkeit geeignet. Eine Umsetzung des Stickoxyds mit der Lauge ist während der Versuchsdauer nicht zu befürchten. Das Gas reagiert mit konzentrierter Kalilauge bei 10° erst nach 34 Tagen nahezu quantitativ nach der Gleichung[3]:

$$2\,KOH + 4\,NO \rightarrow 2\,KNO_2 + H_2O + N_2O.$$

Zur gasvolumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure werden die Umsetzungen mit Ammoniumchlorid, Harnstoff, angesäuerter Kaliumjodidlösung oder essigsaurer Kaliumferrocyanidlösung empfohlen. Diese Reaktionen vollziehen sich in schwach saurer Lösung verhältnismäßig langsam. Infolge der Unbeständigkeit der freien salpetrigen Säure findet dabei stets folgende Nebenreaktion statt:

$$3\,HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O,$$

die zur Bildung von Nitrat-Ionen in nachweisbarer Menge führt. Auch bei Verwendung von Hydraziniumsulfat oder Hydroxylammoniumchlorid entstehen Nitrat-Ionen.

Die Bildung von Nitrat-Ionen wird aber vermieden, wenn man die Nitritlösung mit Amidosulfonsäure umsetzt. Nach Baumgarten und Markgraf[4] reagiert eine neutrale Nitritlösung mit Amidosulfonsäure unter Stickstoffentwicklung nach folgender Gleichung:

$$NaNO_2 + NH_2SO_3H \rightarrow NaHSO_4 + H_2O + N_2.$$

Diese Reaktion läuft so schnell ab, daß die durch die Amidosulfonsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure nicht disproportioniert. Mit den empfindlichsten Reagentien, wie Diphenylamin oder Brucin, kann nach Beendigung der Reaktion Salpetersäure auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Zur aufeinanderfolgenden Bestimmung von Nitrit- und Nitratstickstoff in der gleichen Lösung werden in der Literatur 3 Methoden beschrieben[5]. Bei allen wird Nitratstickstoff nach Tiemann und Schulze bestimmt, während die salpetrige Säure entweder durch Jodwasserstoff zu NO reduziert oder mit Harnstoff oder Ammoniumchlorid zu Stickstoff umgesetzt wird. Die Verfahren haben sich in der Praxis nicht eingebürgert.

Allgemeine Bemerkungen zu der beschriebenen Methode.

Es wurde zunächst versucht, auch den Nitratstickstoff als Stickstoff zu bestimmen. Aber alle Versuche, Nitrat-Ionen quantitativ zu Nitrit-Ionen zu reduzieren, um diese dann mit Amidosulfonsäure zur Reaktion zu bringen, verliefen ergebnislos. Denn die hierfür verwandten Reduktionsmittel wie Zink, Aluminium, Magnesium, Hydrazin, Hydroxylamin usw. reduzieren entweder nur unvollständig zu Nitrit oder die Reduktion verläuft sogleich weiter über NO, N_2O, N_2 bis zu NH_3. In der Literatur wurde nur eine einzige Reaktion gefunden, nach der Nitrat quantitativ zu Nitrit reduziert werden soll. Als Reduktionsmittel verwendet Ganter[6] krystallisierte phosphorige Säure und arbeitet mit einer sehr konzentrierten Nitratlösung (25—300 mg in 3 cm^3 Wasser). In verdünnten Lösungen versagt aber die Methode vollkommen. Wir fanden, daß Nitrit-Ionen dann nicht oder nur in Spuren nachweisbar sind.

Von den 3 bekannten gasvolumetrischen Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Nitrit- neben Nitratstickstoff zeigt die von Strecker[5] ausgearbeitete Methode die besten Analysenergebnisse. Dennoch weist auch sie einige Mängel auf. So bestimmt Strecker den Nitritstickstoff durch Zugabe von Ammoniumchlorid, wobei stets, wie oben erwähnt wurde, in geringer Menge Nitrat-Ionen gebildet werden, so daß das entwickelte Stickstoffvolumen nicht quantitativ der vorgelegten Nitritmenge entspricht. Die bei der Nitratbestimmung nach Tiemann und Schulze häufig auftretenden Komplikationen (Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit in den luftleer gemachten Reaktionskolben, Zertrümmerung des Kolbens durch den beim Wiedererwärmen der Reaktionsflüssigkeit entstehenden Überdruck infolge zu späten Öffnens des das Azotometer abtrennenden Quetschhahnes) vermeidet Strecker vorteilhaft durch Füllen des luftleeren Kolbens mit Kohlendioxyd. Entsprechend gleicht er die im Verlaufe der Bestimmung auftretenden Unterdrucke durch Einleiten von Kohlendioxyd aus. Ungünstig erscheint uns aber die Art und Weise, wie Strecker die Luft aus dem Reaktionsraum entfernt. Er läßt die Ammoniumchloridlösung solange sieden, bis sich der Wasserdampf mit knatterndem Geräusch in der Kalilauge des Azotometers kondensiert. Um eine Erwärmung der Kalilauge zu vermeiden, wird das Azotometer mit einem Kühlmantel umgeben. In der gleichen Weise

werden auch die letzten Reste des entwickelten Stickstoffs bzw. Stickoxydes ausgetrieben. Damit wird aber die Kalilauge unkontrollierbar verdünnt und ihr Dampfdruck kann bei der Berechnung des Gewichtes des entwickelten Gasvolumens nicht genau mit einbezogen werden.

Um diese Mängel zu beheben haben wir die STRECKERsche Apparatur weitgehend verändert.

Abb. 1 zeigt die von uns verwendete Apparatur. Der 100 ml fassende Reaktionskolben K hat einen 10 cm langen, engen Hals, der beim Austreiben der entwickelten Gase als Rückflußkühler dient. Er verhindert, daß sich bei schwachem Sieden der Reaktionslösung Wasser in dem zum Azotometer führenden Capillarrohr C kondensiert. Das Rohr des Tropftrichters T (Volumen 25 ml) reicht bis auf den Boden des Kolbens. Es verjüngt sich unten zu einer Capillare (innere Weite etwa 1 mm), die nach oben umgebogen ist. Dadurch wird verhindert, daß das bei der Reaktion entwickelte Gas im Rohr des Tropftrichters emporsteigt und sich dort ansammelt. C, D, E, F, F' sind Capillarrohre mit einem inneren Durchmesser von 1—2 mm. Rohr C und Ansatz B müssen im äußeren Durchmesser übereinstimmen, damit beim Füllen der Apparatur mit Wasser an diesen Stellen keine Luftblasen haften bleiben. Die Verbindung der einzelnen Teile der Apparatur erfolgt durch englumige Vacuumschlauchstücke. Zum Auffangen und Messen der Gase dient das übliche Azotometer der Stickstoffbestimmung nach DUMAS. Es faßt 10—20 ml und ist in 0,05 ml unterteilt[7]. Luftfreies Kohlendioxyd wird einem entsprechend hergerichteten Kippapparat entnommen[8]. Der Kippapparat wird gegen die Luft durch den Flüssigkeitsverschluß nach POETHKE[9] abgeschlossen.

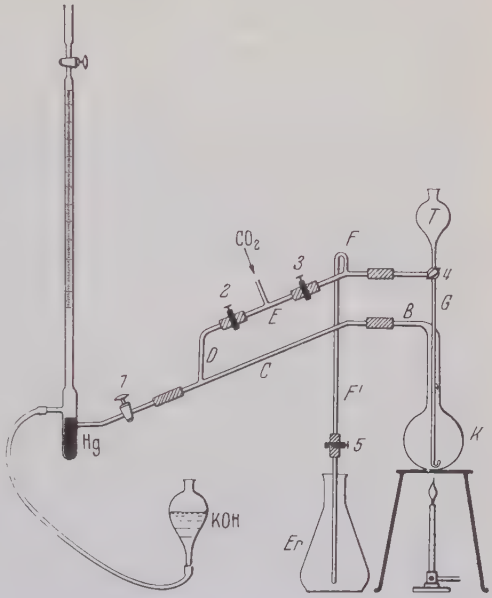


Abb. 1.

Die im Reaktionskolben und in dem Verbindungsrohr C enthaltene Luft kann bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 5 min durch luftfreies Kohlendioxyd ersetzt werden. Anschließend wird die neutrale Nitrit-Nitratlösung in Kohlendioxyd-Atmosphäre mit Amidosulfonsäure

umgesetzt und der entwickelte Stickstoff in dem Azotometer über 33%iger Kalilauge aufgefangen. Da der Stickstoff der Amidosulfonsäure mit in Reaktion tritt und die Stickstoffmenge verdoppelt, wird der Fehler selbst bei geringen Nitritmengen sehr klein. Die Nitratbestimmung mit salzsaurer Eisen(II)-chloridlösung erfolgt anschließend ebenfalls in CO_2-Atmosphäre. Das Stickstoffmonoxyd wird in dem gleichen Azotometer aufgefangen. Stickstoff und Stickoxyd werden aus der Lösung durch Erwärmen oder schwaches Sieden ausgetrieben, ohne daß Wasser in das Azotometer gelangt.

Die Werte für den Nitritstickstoff fallen aus den auf S. 334 angeführten Gründen stets etwas zu hoch aus, deshalb muß vorher mit einer bekannten Natriumnitritmenge eine Testanalyse durchgeführt werden.

Die Gesamtbestimmung nimmt etwa 3—4 Std in Anspruch, wenn die zu analysierende Lösung 25—50 mg eines Nitrats und 25—50 mg eines Nitrits enthält.

Durchführung der Bestimmung.

a) Füllen der Apparatur mit Kohlendioxyd.

Die Hähne des Azotometers und alle Quetschhähne sind geöffnet. In den Kolben gibt man durch das Ansatzrohr *B* einige Tonsiedesteinchen und verbindet ihn mit der übrigen Apparatur. Dann füllt man den Tropftrichter mit *ausgekochtem* Wasser und stellt den Dreiweghahn *4* so ein, daß das Wasser in den Kolben fließt. Es steigt im Reaktionskolben empor und durchfließt die Glasrohre *B* und *C*. Erreicht es den Regulierhahn *1*, wird dieser geschlossen. Über *D*, *E*, *F* und *F'* gelangt das Wasser in den Erlenmeyer-Kolben. Jetzt wird Hahn *3* geschlossen und Hahn *4* so eingestellt, daß das Wasser aus dem Tropftrichter nach *F* strömen kann, um auch dort die Luft zu verdrängen. Damit ist die Apparatur vollständig mit Wasser gefüllt.

Dann wird der Hahn des Kippapparates geöffnet und Hahn *4* in die Stellung *F—G* gedreht. Das Kohlendioxyd drückt das Wasser aus den Röhren *D*, *C* und *B* in den Kolben und von dort durch das Tropftrichterrohr über *F* und *F'* in den Erlenmeyer-Kolben. Ist das Wasser aus der Apparatur verdrängt, werden die Hähne *2* und *5* geschlossen.

Nun wird das Azotometer etwa zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt. Darauf öffnet man Quetschhahn *3* und vorsichtig Hahn *1* und prüft auf Mikroblasen. Häufig beobachtet man, daß sich die Mikroblasen, ebenso die Gasblasen des während der Reaktion entwickelten Gases, nicht von der Quecksilberoberfläche lösen. Es empfiehlt sich daher, künstlich durch Äther verunreinigtes Quecksilber zu verwenden[10]. Fällt die Probe auf Mikroblasen positiv aus, werden Hahn *1* und der Hahn des CO_2-Apparates wieder geschlossen, desgleichen vollständig Hahn *4*. Die bisher beschriebenen Handhabungen erfordern etwa 5 min.

Die Kalilauge wird dann wieder in die Niveaubirne abgelassen, Hahn *1* etwa halb geöffnet und das im Reaktionskolben noch verbliebene Wasser (etwa 5 ml) mit einem Mikrobrenner erhitzt. Auf diese Weise wird ein Teil des Kohlendioxyds in das Azotometer gedrückt. Beginnt das Wasser zu sieden, wird Hahn *1* wieder geschlossen und der Brenner entfernt. Man läßt jetzt den Kolben abkühlen und füllt in der Zwischenzeit das Azotometer vollständig mit Kalilauge.

b) Nitritbestimmung.

Ist der Kolbeninhalt nur noch lauwarm, werden 10 oder 20 ml der zu analysierenden, neutralen Nitrit-Nitratlösung (alkalische Lösungen werden vorher mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert) in den Tropftrichter gegeben und Hahn *4* so eingestellt, daß die Lösung in den Kolben fließen kann. Durch den in der Apparatur entstandenen Unterdruck wird sie schnell eingesaugt. Befindet sich nur noch etwa $^1{}_2$ ml im Tropftrichter, schließt man den Hahn wieder, um zu vermeiden, daß Luft in die Apparatur gelangt. Man spült dann 2mal mit je 5 ml *ausgekochtem* Wasser nach. Nun gibt man 10 ml *frisch hergestellter* 5%iger Amidosulfonsäure (die Amidosulfonsäure wird in ausgekochtem, kaltem Wasser gelöst) in den Tropftrichter, saugt diese ein und spült mit 5 ml Wasser nach.

Die an der Bildung von Gasblasen erkennbare Reaktion setzt sofort ein. Man gleicht den noch vorhandenen Unterdruck durch Einleiten von Kohlensäure aus, schließt Hahn *4* vollkommen und heizt mit kleiner Flamme an. Bereits nach 1 min ist ein geringer Überdruck entstanden, so daß Regulierhahn *1* vorsichtig so weit geöffnet werden kann, daß pro Sekunde 3 Gasblasen im Azotometer emporsteigen. Die Flamme ist stets so einzuregulieren, daß diese Blasengeschwindigkeit nicht überschritten wird.

Nach $^3{}_4$—1 Std ist der entwickelte Stickstoff samt dem Kohlendioxyd fast vollständig übergetrieben. *Nun erst* erhitzt man zum ganz schwachen Sieden, damit auch die letzten N_2- und CO_2-Reste durch den sich im verstärkten Maße bildenden Wasserdampf verdrängt werden. Schließlich kondensiert Wasserdampf im Capillarrohr *C*. Es bildet sich zunächst ein kleiner, den Querschnitt des Rohres ausfüllender Wassertropfen, der allmählich zu einer Wassersäule anwächst, die die letzten Gasreste in das Azotometer drückt. Erreicht die Wassersäule das Quecksilber, wird Hahn *1* sofort geschlossen und der Brenner entfernt.

Das entwickelte Stickstoffvolumen wird wie üblich bestimmt.

c) Nitratbestimmung.

Nach dem Ablesen des Stickstoffvolumens wird das Azotometer wieder vollständig mit Kalilauge gefüllt. Inzwischen hat sich die Reaktionslösung abgekühlt. Der entstandene Unterdruck wird zum Einsaugen von 20 ml Ferrochloridlösung* und 20 m rauchender Salzsäure ausgenutzt. Der dann noch vorhandene Unterdruck wird durch Einleiten von Kohlensäure ausgeglichen. Der Kolbeninhalt wird wieder langsam erwärmt und nach etwa 3 min Hahn *1* vorsichtig geöffnet (3 Gasblasen pro Sekunde). Infolge Bildung der Eisen-Nitroso-Verbindung färbt sich die Lösung dunkelbraun. Es wird zunächst $^1/_2$—$^3/_4$ Std auf etwa 80—90° erwärmt, bis die Gasentwicklung nachläßt. Da Stickstoffoxyd schwerer als Stickstoff ausgetrieben wird, bringt man dann die Lösung zum ganz schwachen Sieden. Der gebildete Wasserdampf kondensiert sich bereits in dem langen, engen Kolbenhals, so daß in das Rohr *C* kein Kondenswasser gelangt. Läßt die NO-Entwicklung wieder nach, wird mit etwas stärkerer Flamme angeheizt, bis sich schließlich Wasserdampf im Rohr *C* kondensiert. Die sich bildende Wassersäule drückt die noch vorhandenen Gasreste in das Azotometer.

Aus der gefundenen NO-Menge folgt der Nitratstickstoffgehalt der analysierten Lösung.

---

* Hergestellt durch Lösen von 5 g Eisen (Ferrum reductum) in 100 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,19).

Beleganalysen.

Die Leistungsfähigkeit der beschriebenen Methode ergibt sich aus den in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnissen der Bestimmung von 3- und 5wertigem Stickstoff, einzeln (1, 2, 3) und im Gemisch (4, 5).

Tabelle.

Analysierte Verbindung	Temperatur	Druck	Volumen	Stickstoff berechnet	Stickstoff gefunden	Differenz
1. 24,5 mg $NaNO_2$	22°	764 mm	9,5 ml	4,97 mg	5,41 mg	+0,44 mg
2. 31,3 mg $NaNO_2$	21°	743 mm	12,25 ml	6,35 mg	6,82 mg	+0,47 mg
3. 39,8 mg KNO_3	22,5°	768 mm	9,6 ml	5,52 mg	5,48 mg	—0,04 mg
4a. 24,8 mg $NaNO_2$	21°	750 mm	9,6 ml	5,04 mg	5,47 mg	+0,43 mg
4b. 35,9 mg KNO_3	19,5°	750 mm	8,7 ml	4,98 mg	4,92 mg	—0,06 mg
5a. 28,0 mg $NaNO_2$	22°	746 mm	11,0 ml	5,68 mg	6,12 mg	+0,44 mg
5b. 55,7 mg KNO_3	23°	746 mm	13,8 ml	7,71 mg	7,65 mg	—0,06 mg

Bei der Nitritstickstoffbestimmung wurden im Mittel 0,44 mg Stickstoff zuviel gefunden. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, daß trotz ausschließlicher Verwendung ausgekochten Wassers (zur Herstellung der Lösungen, zum Nachspülen usw.) während der einzelnen Arbeitsgänge wieder Luft gelöst wurde. Da immer unter gleichen Bedingungen mit gleichen Flüssigkeitsmengen gearbeitet wurde, war der Fehler bei allen Bestimmungen im Mittel gleich groß. Er kann bei konstanten Arbeitsbedingungen als Korrekturfaktor in die Berechnung der Analysen einbezogen werden.

Da nach der Bestimmung des Nitritstickstoffes die im Reaktionskolben enthaltene Lösung vollkommen luftfrei ist, stimmen die gefundenen Nitratstickstoffwerte mit den berechneten fast genau überein, so daß eine Testanalyse mit einer bekannten Kaliumnitratmenge nicht erforderlich ist.

Für die Durchführung dieser Arbeit standen uns Geldmittel des Ministeriums für Planung der DDR zur Verfügung, wofür hiermit bestens gedankt sei.

Literatur.

[1] Schlösing, Th., u. Grandeau: J. prakt. Chem. (1) **62**, 142 (1854). — [2] Tiemann, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1041 (1873). — Schulze, F.: diese Z. **9**, 401 (1870). — [3] Gmelin: Handbuch d. anorg. Chemie 8. Aufl., Bd. **4**, S. 729 (1936). — [4] Baumgarten, P., u. I. Markgraf: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1019 (1930). — [5] Meisenheimer, J., u. F. Heim: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3854 (1905); vgl. diese Z. **50**, 459 (1911). — Strecker, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 997 (1918); vgl. diese Z. **59**, 395 (1920). — Strecker, W., u. L. Schartow: diese Z. **64**, 218 (1924). — [6] Gantter, F.: diese Z. **34**, 31 (1895). — [7] Weygand, C.: Org.-chem. Experimentierkunst, 2. Aufl. 1948, S. 650. — [8] Gattermann: Praxis des organ. Chemikers, 28. Aufl. 1941, S. 48. — [9] Poethke, W.: in C. Weygand: Org.-chem. Experimentierkunst, 2. Aufl., 1948, S. 649. — [10] Weygand, C.: Org.-chem. Experimentierkunst, S. 658.

Dipl.-Chem. Arno Kluge, Berlin SO 36, Eisenbahnstraße 2.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt der Thomasphosphat-Erzeuger Essen-Bredeney.

Die Bestimmung kleiner Fluormengen in verschiedenen Substanzen.

Von
S. Gericke und B. Kurmies.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 6. Dezember 1950.)

Die analytische Bestimmung des Fluors hat schon immer erhebliche Schwierigkeiten gemacht, insbesondere dann, wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, bei denen die Analysenfehler leicht sehr groß werden können. Eine große Anzahl von Bestimmungsmethoden ist ausgearbeitet worden, worüber R. Klement[1] im Handbuch der analytischen Chemie ausführlich berichtet hat. Es erübrigt sich daher, hier auf Einzelheiten einzugehen. Von allen Verfahren hat sich der Vorschlag von Willard-Winter[2] am besten bewährt, wonach das Fluor durch Destillation mit Überchlorsäure als Kieselfluorwasserstoffsäure von den Begleit-Ionen getrennt und im Destillat mit Thoriumnitrat unter Verwendung von Alizarinsulfosäure als Indikator titriert wird. Hierbei bildet das Thorium mit der Alizarinsulfosäure einen roten Farblack, dessen Entstehung durch Gegenwart von Fluor verhindert wird, und zwar in alkoholischer Lösung solange, bis eine dem Fluor äquivalente Menge an Thoriumnitrat zugegeben ist. Die Titration ist empfindlicher, wenn in wäßriger Lösung gearbeitet wird, doch ist dann der Verbrauch an Thoriumnitrat der Fluormenge nicht äquivalent.

Bei dieser Bestimmungsart des Fluors stören praktisch alle Ionen, selbst in verhältnismäßig kleinen Mengen, so daß das Fluor in jedem Fall durch Destillation isoliert werden muß. Wenn auch Destillation und Titration universell anwendbar sind, so gibt es doch keine allgemein gültige Analysenvorschrift, da das Gelingen der F-Bestimmung im wesentlichen von der richtigen Vorbereitung abhängig ist und diese bei fast jedem Untersuchungsmaterial eine andere sein kann. Neben einigen Abänderungen und Vereinfachungen in der Arbeitsweise legten wir daher unseren Arbeiten eine eingehende Untersuchung über die verschiedenen Vorbereitungsarten zugrunde. Um Wiederholungen möglichst zu vermeiden und den Analysengang zusammenfassend darzustellen, bringen wir zunächst die vollständige Durchführung einer F-Bestimmung in einem einfachen Stoff, der keiner besonderen Vorbereitung bedarf und behandeln im zweiten Teil der Arbeit einzelne Fragen der verschiedenen Vorbereitungsarten. Die nachfolgenden Ausführungen gründen

sich auf die Erfahrungen, die bei mehreren hundert F-Bestimmungen in den verschiedensten Substanzen gewonnen wurden. Bei der Ausarbeitung konnten auch die letzten Mitteilungen von v. Fellenberg[3] berücksichtigt werden.

I. Analysengang der Fluorbestimmung.

Beispiel: Phosphorsaurer Futterkalk (Dicalciumphosphat) enthält neben 40% P_2O_5 und 32% CaO 30—40 mg% Fluor. Er kann ohne weitere Vorbereitung zur Analyse verwendet werden.

1. Destillation.

Reagenzien: *1. Überchlorsäure*, D 1,54 (etwa 60%) p. A. — *2. Quarzpulver.* Reinster Quarzsand wird mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit erhitzt, nach dem Erkalten ausgewaschen, getrocknet und grob gepulvert.

Arbeitsvorschrift: 0,5 g Substanz werden in einen Claisen-Kolben (Spitzkolben Jenaer Geräteglas 20 Nr. 4066, Schott u. Gen., Landshut) von 50 oder 100 ml Inhalt eingebracht. Dazu gibt man etwa 0,4 g Quarzpulver, dann 10 ml Überchlorsäure und soviel Wasser, daß der Siedepunkt unter 130° liegt, wozu etwa 3 ml notwendig sind. Die Destillation erfolgt im Wasserdampfstrom: Der Claisen-Kolben wird mit einem Dampfentwickler verbunden, wobei das Einleitungsrohr für den Wasserdampf bis dicht an den Boden des Destillierkolbens reicht. Das für die Temperaturkontrolle unbedingt notwendige Thermometer muß in die Destillierflüssigkeit eintauchen. An das senkrecht nach unten gebogene Ableitungsrohr wird ein kleiner Liebig-Kühler (20 cm Mantellänge) angeschlossen. Der Destillierkolben wird so auf eine durchlochte Asbestplatte gesetzt, daß ein Überhitzen der Kolbenwandung nicht eintritt. Abb. 1 zeigt die von uns verwendete Apparatur, die sich in allen Fällen gut bewährt hat und eine lange Lebensdauer besitzt. Es können gleichzeitig 4 Apparate ohne Schwierigkeiten bedient werden.

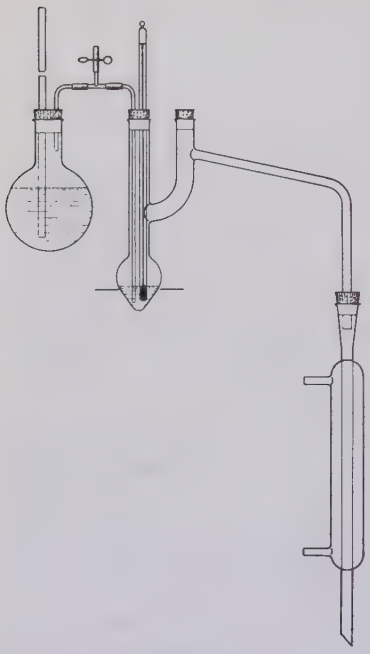


Abb. 1.
Apparatur zur Destillation des Fluors.

Die Destillation wird bei einer Temperatur von 125—130° durchgeführt, sie nimmt dabei zwar etwas längere Zeit in Anspruch als wenn bei höherer Temperatur gearbeitet wird; dafür ist aber die Sicherheit gegeben, daß keine größeren Mengen Überchlorsäure in das Destillat übergehen. Ganz läßt sich der Übergang von $HClO_4$ auch bei dieser Temperatur nicht vermeiden, doch stören die kleinen Mengen bei der späteren Titration nicht. Das gleiche gilt von HCl; so bleiben z. B. 2—3 ml 0,1 n HCl bzw. $HClO_4$ in 10 ml Titrierlösung, wenn sie vorher neutralisiert werden, ohne Einfluß. Auch die Gegenwart von Phosphaten in der Untersuchungssubstanz stört im Gegensatz zu anderen Angaben[4,5] bei Einhaltung dieser Bedingungen nicht.

Nach vollständigem Zusammenbau der Apparatur wird der Wasserdampfentwickler bei geöffnetem Verbindungsstück zum Sieden gebracht und gleichzeitig der Destillierkolben mit kleiner Flamme erhitzt bis die Flüssigkeit eine Temperatur von 125—130° erreicht hat. Dann wird der Wasserdampf eingeleitet, indem man den Quetschhahn der Dampfableitung schließt. Der Wasserdampfstrom und die Flamme unter dem Destillierkolben werden so geregelt, daß während der ganzen Dauer der Destillation diese Temperatur eingehalten wird. Dabei erhält man 100 ml Destillat in etwa 20 min. Das Destillat wird in einem Becherglas aufgefangen und mit 0,1 n Natronlauge und Phenolphthalein (1 Tropfen) als Indikator dauernd neutralisiert, wobei ein Überschuß von NaOH möglichst zu vermeiden ist. Eine Angabe über die Dauer der Destillation, wie es sonst üblich ist, kann nicht gemacht werden, da diese je nach den jeweiligen Bestandteilen der Analysensubstanz verschieden lang ist. Bei der hier als Beispiel angeführten Probe Futterkalk war mit etwa 150 ml Destillat die ganze Fluormenge übergegangen. Das Ende der Destillation muß stets durch Titration von 10 ml weiterem Destillat genau geprüft werden. Man fängt daher nach etwa 150—200 ml Destillat 10 ml gesondert in einem kalibrierten Glasröhrchen auf und bestimmt darin, wie später unter 2b beschrieben, die F-Menge*. Dabei darf, wenn alles Fluor übergegangen ist, der Verbrauch nicht mehr als 0,005 ml 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung betragen. Ist dies der Fall, kann die Destillation abgebrochen werden, die gesamte F-Menge ist übergegangen. Das Destillat wird nötigenfalls mit 0,1 n NaOH-Lösung neutralisiert, auf dem Wasserbad bis auf etwa 20 ml eingedampft und in ein 50 ml-Kölbchen übergeführt, wobei vorher die rote Farbe des Phenolphthaleins mit 0,1 n Salzsäure zum Verschwinden gebracht wird. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt.

2. Titration.

Bei der Titration des Fluors in wäßriger Lösung, wie sie hier durchgeführt wird, ist der Farbumschlag empfindlicher und schärfer als in alkoholischer Lösung. Doch entspricht der Verbrauch an Thoriumnitrat nicht der Bildung von Thoriumfluorid (ThF_4), wonach 1 ml 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung 0,19 mg F anzeigen müßte. Der Verbrauch an Thoriumnitrat ist vielmehr abhängig von der F-Konzentration und der Wasserstoffionenkonzentration der zu titrierenden Lösung, weshalb besonders letztere genau eingestellt werden muß. Vor allem aber ist es notwendig, eine empirische Tabelle für die Berechnung der Fluormengen aus dem Verbrauch an Thoriumnitrat aufzustellen. Da jeder Analytiker anders arbeitet und insbesondere leicht auf einen anderen Farbumschlag bei der Titration anspricht, ist die Aufstellung einer allgemein gültigen Berechnungstabelle nur unsicher möglich.

Für die Titration sind folgende Reagenzien erforderlich:

1. 0,01 n Thoriumnitratlösung. Da der Krystallwassergehalt des Thoriumnitrats nicht genau 4 H_2O beträgt, muß der Gehalt an Thorium durch Glühen und Wägen

* Die fraktionierte Destillation und F-Bestimmung in je 10 ml Destillat, wie sie v. Fellenberg ausführt, ist sehr zeitraubend und umständlich. Außerdem summieren sich die Fehler der einzelnen 10—20 Titrationen, so daß es zweckmäßiger ist, einmal eine größere Menge zu destillieren und dann nur 1—2mal zu prüfen. Bei dieser Art der Durchführung können auch gleichzeitig 4 Apparate nebeneinander betrieben werden.

als Oxyd bestimmt werden. 1000 ml 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung müssen 0,6603 g ThO_2 enthalten.

2. Indicatorlösung. 0,125 g alizarinsulfosaures Natrium werden zu 1 l Wasser gelöst.

3. Salzsäure-Thoriumnitrat-Lösung. 20 ml 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung und 75 ml n Salzsäure werden mit Wasser auf 1 l verdünnt. Diese Lösung dient zur genauen Einstellung der Wasserstoffionenkonzentration.

Zur Titration verwendet man zweckmäßig eine Mikrobürette, die noch 0,005 ml abzulesen gestattet. Titriert wird am besten in Präparatengläschen mit flachem Boden von 25 mm Durchmesser und 80 mm Länge.

a) Aufstellung der Titriertabelle.

Bei der Anfertigung der Tabelle geht man am besten von Flußsäure p. A. aus, deren Gehalt sich durch Titrieren mit Natronlauge genau feststellen läßt. Diese neutrale Fluoridlösung dient zur Herstellung der Standardlösungen und kann in normalen Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt werden. Es wird nun eine Reihe von Standardlösungen hergestellt, die in 10 ml 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 und 50 μg F enthalten. Zur Titration werden je 10 ml in die Präparatengläschen pipettiert und mit genau 0,4 ml Indicatorlösung und 0,5 ml Salzsäure-Thoriumnitrat-Lösung versetzt. In gleicher Weise wird eine Blindlösung von 10 ml H_2O behandelt. Der geringe Thoriumgehalt der Salzsäure-Thoriumnitrat-Lösung gibt dieser einen gelben Farbton, der beim Zusatz der geringsten Menge von 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung (0,003 ml) nach Rosa umschlägt. *Der Farbton dieser Lösung dient stets als Vergleichstest für die Titration der F-haltigen Lösungen.*

Die F-haltigen Standardlösungen werden nunmehr in kleinen Tropfen solange mit 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung versetzt, bis die gelbe Farbe nach Rosa umschlägt und die Lösungen den gleichen Farbton aufweisen wie die Blindbestimmung. Der Farbumschlag ist sehr scharf und kann am besten beobachtet werden, wenn man von oben gegen einen weißen Untergrund durch die Lösung sieht*. Von jeder Standardlösung titriert man 5—6 Proben zur Gewinnung eines sicheren Mittelwertes. Die erhaltenen Werte werden in ein Koordinatensystem eingetragen und die je 0,005 ml 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung entsprechende F-Menge interpoliert. Nach dem daraus sich ergebenden Kurvenverlauf stellt man die Tabelle auf, wobei der Fehler im Bereich bis zu 50 μg nur 0,5—1,3 μg beträgt. Bei F-Mengen von mehr als 50 μg in 10 ml läßt die Genauigkeit der Titration wegen des dann unscharf werdenden Farbumschlages nach.

Der Verbrauch an 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung beträgt bei dieser Arbeitsweise z. B. bei 3 μg F etwa 0,045 ml, bei 10 μg F etwa 0,115 ml, bei 20 μg F etwa 0,210 ml, bei 30 μg F etwa 0,305 ml. Bei sämtlichen

* Im direkten Sonnenlicht ist der Farbumschlag schlechter wahrnehmbar, es muß daher bei hellem, zerstreutem Tageslicht titriert werden.

für die Analyse verwendeten Reagenzien ist stets in der gleichen Weise der Blindwert zu bestimmen und, wenn erforderlich, in Rechnung zu stellen.

b) Titration im Destillat.

Die Titration des Fluors im neutralisierten Destillat der Untersuchungssubstanz erfolgt unter genau den gleichen Bedingungen wie vor. Es werden 2mal je 10 ml in Präparatengläschen pipettiert und dazu 0,4 ml Indicatorlösung gegeben. Dann wird vorsichtig 0,1 n Salzsäure zugefügt, bis die rote Farbe der Alizarinsulfosäure nach Gelb umschlägt, wozu nur wenige Tropfen erforderlich sind. Darauf läßt man mit 0,1 n NaOH-Lösung wiederum nach Rot umschlagen und versetzt anschließend nochmals mit wenig 0,1 n Salzsäure, bis der gelbe Farbton wieder erscheint. *Diese Maßnahme ist unbedingt erforderlich und sehr sorgfältig auszuführen, um den Umschlag der Alizarinsulfosäure nach Gelb genau zu treffen und nach Zusatz von Salzsäure-Thoriumnitrat die für die Titration notwendige Wasserstoffionenkonzentration zu erreichen.* Hierauf werden wie bei den Standardlösungen 0,5 ml Salzsäure-Thoriumnitrat-Lösung zugesetzt, und anschließend erfolgt die Titration mit 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung bis zur Erreichung des Farbtons der Blindlösung. Bei der hier als Beispiel angeführten Futterkalkprobe wurden dazu 0,305 ml 0,01 n Thoriumnitrat-Lösung verbraucht. Der Fluorgehalt wird aus der Tabelle abgelesen.

Das Destillat wird zweckmäßig durch Einengen bzw. Verdünnen immer auf ein Volumen gebracht, bei dem in 10 ml etwa 10—30 μg F enthalten sind, da sich diese Mengen am genauesten titrieren lassen. Von jedem Destillat sind wenigstens 2 Titrationen auszuführen.

II. Vorbereitung des Untersuchungsmaterials.

Während das Verfahren der Destillation und Titration bei allen Substanzen grundsätzlich das gleiche ist, macht die Vorbereitung des verschiedenartigen Materials besondere Arbeit notwendig. Es sollen daher die darüber gemachten Erfahrungen näher beschrieben werden, wobei nur die wichtigsten Gruppen von Substanzen behandelt werden können, und in Sonderfällen eine entsprechende Vorbereitung vorzunehmen ist.

1. Allgemeines.

Substanzen, die sich mit Überchlorsäure aufschließen lassen, bedürfen keiner besonderen Vorbereitung und können ohne weiteres in den Destillierkolben gegeben werden (z. B. phosphorsaurer Futterkalk, kohlensaurer Kalk). In den meisten Fällen müssen jedoch auch hierbei Maßnahmen getroffen werden, um die den Untersuchungsgang störenden Faktoren auszuschalten. Enthält z. B. das Untersuchungsmaterial

Verbindungen, die bei der Destillation flüchtig sind und ins Destillat übergehen können, müssen sie entweder gebunden oder zersetzt werden, da sie sonst die Titration stören. Vor allem sind dies Chloride, Chlorate, Sulfide, Sulfite, Nitrate u. a., wenn sie in größeren Mengen vorkommen. *Schwefelsäure* und insbesondere *Phosphorsäure* stören die Titration schon in kleinsten Mengen; deshalb müssen diese Säuren vor der Destillation durch Zusatz von Kalk in eine nichtflüchtige Verbindung übergeführt werden. Bei der vorher beschriebenen Arbeitsweise der Destillation besteht dann keine Gefahr eines Übergangs ins Destillat. Sollte in besonderen Fällen doch etwas Säure übergehen, wird das Destillat alkalisch gemacht, eingeengt und nochmals destilliert. Die doppelte Destillation läßt sich bei Schwefelsäure unter Umständen vermeiden, wenn man diese im Destillat durch Fällen mit 0,1 n $BaCl_2$ ausschaltet, wobei die Lösung durch Absitzenlassen des ausgefällten $BaSO_4$ geklärt wird. Innerhalb gewisser Grenzen sind die Fehler dann gering, wie die Zahlen in Tab. 1 zeigen.

Tabelle 1. *Einfluß der H_2SO_4-Menge im Destillat auf den Ausfall der F-Bestimmung.* In 10 ml Titrierlösung waren enthalten:

µg F	ml 0,01 n Schwefelsäure	Zusatz ml 0,1 n $BaCl_2$-Lösung	gefunden µg F	Differenz µg F
25,8	—	—	25,8	—
25,8	0,2	—	28,8	+ 3,0
25,8	0,5	—	32,7	+ 6,9
25,8	1,0	—	39,4	+13,6
25,8	2,0	—	53,5	+27,7
25,8	0,2	2	27,6	+ 1,8
25,8	0,5	2	26,6	+ 0,8
25,8	1,0	2	25,5	— 0,3
25,8	2,0	2	25,2	— 0,6

Chloride, die bei der Destillation flüchtige Salzsäure geben, werden durch Zusatz von Silberperchlorat gebunden; *Chlorate*, die in saurer Lösung in der Hitze freies Cl abspalten, werden mit Eisen(II)-sulfat reduziert. Das dabei entstehende Chlorid wird mit Silberperchlorat gefällt; AgCl ist in Überchlorsäure unlöslich.

Geringe Mengen von *Sulfiden* werden mit Silberperchlorat als Ag_2S gebunden, das sich zersetzt, wobei der dann entstehende Schwefel teilweise durch den Wasserdampf mitgerissen wird und ins Destillat gelangen kann. Um dies zu verhindern, läßt man das Destillat durch einen Glasfiltertiegel (1 G 3) in die Vorlage tropfen.

Sulfite müssen mit Kaliumbichromat oxydiert werden. Der Überschuß an $K_2Cr_2O_7$ wird durch Eisen(II)-sulfat reduziert; schon geringe Mengen im Destillat verursachen einen zu hohen Verbrauch an Thoriumnitrat.

Die Beseitigung der genannten Stoffe wird nach dem Zusatz von $HClO_4$ im Destillierkolben vorgenommen, wobei die Reagenzienzusätze in Konzentration und Menge entsprechend dem Vorhandensein störender Verbindungen bemessen werden müssen, um das Flüssigkeitsvolumen im Destillierkolben nicht unnötig zu vergrößern.

Organische Bestandteile in Stoffen aller Art sind in jedem Fall durch Glühen zu beseitigen, da ihre Gegenwart ein starkes Schäumen bei der Destillation verursacht und außerdem neben $HClO_4$ nicht ungefährlich ist.

Kolloidale Kieselsäure im Destillierkolben verzögert die Verflüchtigung des Fluors unter Umständen sehr stark, so daß entweder die Kieselsäure vorher beseitigt oder sehr lange destilliert werden muß. Auch die Gegenwart von *Bor* verzögert den Übergang des Fluors.

Schwieriger ist die Entfernung der *Nitrate*. Diese können nach den üblichen Methoden nicht reduziert werden, weil dadurch eine zu große Salzanhäufung erfolgen würde. Durch Glühen des Untersuchungsmaterials unter Zusatz von organischen Substanzen (Stärke) läßt sich das Nitrat nahezu quantitativ entfernen. Etwa zurückbleibende geringe Mengen Nitrat stören die Titration nicht. So waren z. B. 5 ml 0,01 n Nitratlösung in 10 ml Titrierlösung ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Die Vorbereitung des Materials zur Destillation ist die wichtigste Maßnahme für die Fluorbestimmung, da von ihrer sorgfältigen Durchführung das Ergebnis in erster Linie abhängt. Vor dem Einbringen der Probe in den Destillierkolben hat daher in jedem Fall eine Überlegung und Prüfung vorauszugehen, ob durch Überchlorsäure zersetzbare und flüchtige Verbindungen anwesend sein können, die beseitigt werden müssen. Die Größe der Einwaage für die Destillation richtet sich nach dem zu erwartenden Fluorgehalt. Sie ist so zu bemessen, daß wenigstens etwa 25 μg F ins Destillat übergehen, doch braucht auch bei höherem Fluorgehalt die Einwaage nicht zu klein gewählt zu werden, da in diesem Falle das Destillat so verdünnt werden kann, daß die Fluorkonzentration im Titrationsbereich der Methode liegt. Bei kleinsten Fluorgehalten, und wenn sich die Einwaage nicht entsprechend groß wählen läßt, muß das Destillat eingeengt werden. Tab. 2 bringt einige Angaben über die Größe der Einwaage bei verschiedenen Substanzen, wie sie sich als zweckmäßig erwiesen hat.

Auf diese Weise ist es möglich, Substanzen nicht nur mit sehr geringem Fluorgehalt (z. B. Thomasphosphat mit 0,001% F), sondern auch mit hohem Gehalt (z. B. Rohphosphat mit 3—4% F) zu untersuchen.

2. Sonderuntersuchungen.

Im Verlauf der zahlreichen Untersuchungen an den verschiedensten Materialien mußten wir feststellen, daß die Art der Vorbereitung nahezu von Substanz zu Substanz wechselt, so daß sie meist vom Analytiker

Tabelle 2. *Zweckmäßige Einwaage für Fluor-Bestimmungen.*

Substanz	ungef. F-Gehalt mg %	Einwaage g
Rohphosphate	3000/4000	0,2
Superphosphat	1500/2500	0,2
Rhenaniaphosphat	1500/3000	0,2
Thomasphosphat	1—14	0,5—1,0
Knochenmehl	20—60	0,5—1,0
Kalkarten und Futterkalke	10—40	0,5—1,0
Hochofenschlacke	400—1000	0,2
Böden	—60	0,5—1,0
Mineralien	—	0,5—1,0
und Erze	—500	0,2—1,0
Organische Stoffe, frisch	—	25—100
trocken	—2	5—20

von Fall zu Fall erarbeitet werden muß. Wir können aber 3 Stoffgruppen unterscheiden, für die gewisse Vorbereitungsarten charakteristisch sind und in die andere Materialien sinngemäß eingeordnet werden können. Es sind dies

a) anorganische Substanzen, die löslich sind bzw. sich mit Überchlorsäure aufschließen lassen,

b) anorganisches Material, das besonders aufgeschlossen werden muß, wie z. B. Mineralien, Silicate, Erze, Schlacke usw.,

c) organische Stoffe, wie Pflanzenmaterial, tierische Produkte u. a. m.

a) Phosphate, Knochenmehle, Hochofenschlacke, Salze, Wasser.

Stoffe dieser Art werden im allgemeinen zur Destillation direkt in den Destillierkolben gegeben (0,5—1,0 g). Rohphosphate und Knochenmehl sind zur Zerstörung der organischen Substanz vorher vorsichtig zu glühen, um das unangenehme Schäumen bei der Destillation zu vermeiden. Bei Rohphosphaten und daraus hergestellten Düngephosphaten mit hohem Fluorgehalt (1—4%) wird eine Einwaage von 0,2 g angewendet. Das Destillat muß durch Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen so verdünnt werden, daß die Fluorkonzentration 30 μg in 10 ml möglichst nicht überschreitet. Man ermittelt daher durch eine Probetitration den geeigneten Verdünnungsgrad. In normalem Superphosphat macht der geringe Gehalt an freier Phosphorsäure bei der Destillation keine Schwierigkeiten; sollten größere Mengen vorhanden sein, werden sie vorher mit CaO neutralisiert.

Bei Stoffen mit hohem SiO_2-Gehalt, wie z. B. Hochofenschlacke (Hüttenkalk mit etwa 30% SiO_2), dürfen nicht mehr als 0,2 g eingewogen werden, da das Abdestillieren des Fluors durch kolloidal sich abscheidende SiO_2 erschwert wird. Kolloidale Kieselsäure hält das Fluor

hartnäckig fest, so daß oft große Mengen Destillat (über 400 ml) gewonnen werden müssen, bevor das gesamte Fluor übergegangen ist. Auch die in diesen Schlacken vorhandenen größeren Aluminiummengen können den Übergang des Fluors verzögern. Sollte die Dauer der Destillation infolge eines besonders hohen Gehaltes an kolloidaler Kieselsäure zu große Schwierigkeiten machen, sind ein Aufschluß und die Beseitigung der Hauptmenge an SiO_2 erforderlich wie bei Mineralien (b). Bei Thomasschlacken und Kalken mit geringerem Gehalt an SiO_2 (bis 10%) machen sich diese Schwierigkeiten kaum bemerkbar.

Nach dem Zusatz der Überchlorsäure werden alle sonstigen störenden Stoffe, wie vor allem Chloride, in der vorher (II, 1) beschriebenen Weise beseitigt.

Bei Salzen, deren Fluorgehalt sehr gering ist (z. B. Kali-Düngesalz) und bei denen infolgedessen eine größere Einwaage gewählt werden muß, macht das Ausfällen der Chloride mit Silberperchlorat insofern Schwierigkeiten, als der große Niederschlag im Destillierkolben die Destillation behindert. Th. v. Fellenberg hat daher vorgeschlagen, das Fluor durch einen Niederschlag zunächst adsorbieren zu lassen, und gibt dafür folgende Vorschrift:

„100 g Salz werden in 270 ml Wasser unter Erhitzen gelöst und die Lösung, falls sie Fasern oder dergleichen enthält, durch Watte filtriert Man setzt nun 0,5—1 g Magnesiumsulfat zu, macht mit n NaOH-Lösung deutlich alkalisch, kocht auf und prüft, ob die Lösung immer noch alkalisch ist. Falls dies nicht zutrifft. macht man wieder alkalisch, zentrifugiert das $Mg(OH)_2$, welches noch andere Verbindungen, beispielsweise Phosphate enthalten kann, aus, verteilt den Niederschlag in 50 ml Wasser und zentrifugiert nochmals. Der Niederschlag, der nun von der größten Menge NaCl befreit ist, wird in den Destillationskolben übergeführt, mit genügend Silberperchlorat versetzt, um das noch anhaftende Chlorid zu fällen und wie angegeben destilliert*."

Wasserlösliche Salze im allgemeinen: In den Fällen, in denen wegen eines sehr geringen Fluorgehaltes eine größere Einwaage gewählt werden muß oder dabei ins Destillat übergehende Begleit-Ionen zugegen sind in solch einer Menge, die sich nicht, wie vorher beschrieben, ausschalten läßt, kann das Fluor wie folgt bestimmt werden:

30—50 g Salz werden in der erforderlichen Menge Wasser (etwa 100 ml) gelöst. Dazu gibt man 1 g Tricalciumphosphat (fluorfrei!) und kocht unter Rühren 15 min. Hierbei wird das Fluor von dem im „Tricalciumphosphat" enthaltenen Hydroxylapatit aufgenommen unter Bildung von Fluorapatit. Der Bodenkörper wird entweder durch Zentrifugieren oder Filtrieren isoliert und mit Wasser von den restlichen Salzmengen befreit. Zum Filtrieren dürfen keine aschefreien Filter verwendet werden, da diese Fluor enthalten; geeignet waren Filter von Schleicher und Schüll Nr. 597 (sog. qualitative Filter). Der durch Zentrifugieren isolierte Bodenkörper wird zur Destillation in den Destillierkolben gebracht Wenn filtriert wird, muß das Filter vorsichtig verascht werden, der Glührückstand wird wie üblich destilliert.

* Dieses Verfahren wurde von uns nicht nachgeprüft.

Das Tricalciumphosphat stellt man sich zweckmäßig selbst her aus Calciumchlorid kryst. p. a. und Trinatriumphosphat p. a., das Tricalciumphosphat des Handels auch in p. a.-Qualität enthält immer Fluor. Eine Blindwertbestimmung ist aber in keinem Falle zu umgehen.

Bei unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß sich 150 μg F in 30—50 g Salz der Chloride, Nitrate und Sulfate des Na, K und NH_4 mit einem relativen Fehler von 10% auf diese Weise bestimmen lassen. Schwierigkeiten machte die Bestimmung in Magnesiumchlorid, hier wurden von 150 μg F in einer Lösung von 50 g $MgCl_2$ in etwa 100 ml nur 40—60% wiedergefunden.

Bei Wasseruntersuchungen wird je nach Fluorgehalt 1 l oder mehr auf ein kleines Volumen eingedampft und nach Entfernung des eventuell vorhandenen Cl durch Silberperchlorat direkt mit $HClO_4$ destilliert.

b) Mineralien, Böden, Erze.

Bei fluorhaltigem Material dieser Art ist oft ein Aufschluß zweckmäßig. Unbedingt erforderlich ist er bei Mineralien, in denen das Fluor sehr fest gebunden ist und deren Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 die Verflüchtigung des Fluors bei der Destillation behindert. Böden und Erze brauchen nicht unbedingt aufgeschlossen zu werden, auch die direkte Destillation mit $HClO_4$ führt zum Ziel.

Die Vorbereitung der Mineralien durch Aufschluß geschieht folgendermaßen: 0,5—1,0 g der feingepulverten Probe werden mit der 4—6fachen Menge Natriumkaliumcarbonat im bedeckten Platintiegel geschmolzen*. Das Erhitzen muß im Anfang sehr langsam erfolgen, da die Masse sonst wegen der starken CO_2-Entwicklung leicht überschäumt. Die Temperatur soll nicht höher sein als zum Schmelzen der Mischung erforderlich ist, da sonst F-Verluste eintreten können. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in etwa 200 ml Wasser gelöst. Dann wird vorsichtig mit 60%iger Perchlorsäure so weit neutralisiert (Indikator Methylorange), daß die Lösung noch schwach alkalisch bleibt. Rotfärbung darf nicht auftreten. Hierauf gibt man zur Abscheidung der Kieselsäure 3—4 g Ammoniumcarbonat zu, erhitzt zum Sieden und läßt noch 1—2 Std auf dem Wasserbad stehen. Die Abscheidung der Kieselsäure braucht nicht quantitativ zu sein, doch muß die Hauptmenge unbedingt entfernt werden, da größere Mengen kolloidaler Kieselsäure die Destillation des Fluors unmöglich machen. Die Lösung wird nunmehr ohne Filtration (Filter können Fluor enthalten!) im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt und durch Absitzenlassen in einem hohen Glaszylinder geklärt. Von der überstehenden klaren Lösung werden 125 ml auf etwa 3 ml eingeengt und diese dann mit wenig Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen $HClO_4$ in den Destillierkolben übergespült. Vor der Destillation ist zu

* Sulfidhaltige Mineralien sind mit Na_2O_2 aufzuschließen, beim Eindampfen nicht zerstörte H_2O_2-Reste müssen im Destillierkolben mit $FeSO_4$ beseitigt werden.

überlegen, ob eventuell störende Stoffe vorhanden sein können, die, wie unter II, 1 beschrieben, beseitigt werden müssen.

Bei Böden und SiO_2-reichen Mineralien hat sich als Aufschlußmittel eine Mischung von Na_2CO_3 + NaOH (2:3) gut bewährt, weil der Aufschluß bei niedriger Temperatur schneller vor sich geht und die Schmelze sich sehr leicht in Wasser löst.

c) Organische Stoffe, Pflanzensubstanzen u. a.

5—20 g des trockenen, gemahlenen Gutes oder entsprechende Mengen des frischen, gut zerkleinerten Materials werden mit 25—50 ml Kalkmilch (enthaltend 0,1—0,2 g CaO) zu einem Brei verrührt und getrocknet. Danach wird bei nicht zu hoher Temperatur (500—550°) im Muffelofen verascht und die Asche in den Destillierkolben gebracht. An den Veraschungschalen festhaftende Teile werden mit $HClO_4$-haltigem Wasser gelöst. Die meist vorhandenen Chloride sind mit Silberperchlorat zu binden, wobei der in manchen Fällen höhere Cl-Gehalt bei der Bemessung der Silberperchloratmenge zu berücksichtigen ist.

Zusammenfassung.

Es wird eine Ausführungsart der Fluorbestimmung mittels Destillation ($HClO_4$) und Titration (Thoriumnitrat) in wäßriger Lösung beschrieben, die im Verlauf von mehreren hundert Analysen verschiedenster Substanzen entwickelt wurde. Alle Einzelheiten sind vielfach nachgeprüft und so einander angepaßt, daß bei Einhaltung der angegebenen Vorschriften und Arbeitsbedingungen stets reproduzierbare und genaue Resultate erhalten werden. Die Methode eignet sich bei sinngemäßer Ausführung für Materialien mit hohem Fluorgehalt als auch solche, die nur kleinste Mengen von Fluor enthalten. Während Destillation und Titration universell anwendbar sind, ist besonderer Wert auf die spezielle Vorbereitung des Untersuchungsmaterials zu legen, über die im einzelnen nähere Angaben gemacht werden.

Literatur.

[1] Klement, R.: Fluor, Handb. d. analyt. Chemie III. Tl. Bd. VIIa. Springer-Verlag 1950. — [2] Willard, H. H., and O. B. Winter: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934). — [3] v. Fellenberg, Th.: Mitt. Lebensmittelunters. **34**, 124 (1948). — [4] Reynolds, D. S.: I. Assoc. offic. agric. Chem. **17**, 323 (1924). — [5] Churchill, H. V., R. W. Bidges and R. J. Rowly: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 222 (1937).

Dr. S. Gericke, Essen-Bredeney, Prinz-Adolf-Straße 2.

Aus dem Institut für Gemüse- und Früchteverwertung der Lehr- und Forschungsanstalt f. Wein-, Obst- und Gartenbau, Geisenheim/Rh.

Über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Milchsäure in Süßmost und Wein.

Von

J. Koch und G. Bretthauer.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 10. Februar 1951.)

Auf der Suche in Apfel- und Traubensüßmost die Aromastoffe zu bestimmen, welche den „Tankgeschmack" ausmachen, der gelegentlich in den nach dem Kohlensäuredruckverfahren (Böhi-Verfahren) eingelagerten Säften auftritt, wurde festgestellt, daß die „biogenen" Säuren, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure die Träger des charakteristischen Aromas sind.

Während die Essigsäure leicht als „flüchtige Säure" bestimmt werden kann und die Buttersäurebestimmung nicht so wesentlich ist, bereitet die Bestimmung der Milchsäure Schwierigkeiten. Sie wird in Deutschland in Most oder Wein nach den „amtlichen Weisungen zur chemischen Untersuchung der Weine"[1] oder nach dem Einheitsverfahren[2] durchgeführt.

Nach F. Seiler[3] geben diese Verfahren, bei denen nach Entfernung der störenden Säuren die Milchsäure über das Bariumsalz in das Natriumsalz verwandelt und in der Asche titrimetrisch bestimmt wird, nur annähernd genaue Werte. Für die Bestimmung in zuckerreichen Mosten sind sie unbrauchbar, so daß eine andere Methode gefunden werden mußte.

W. Diemair, H. Riffart u. K. Mollenkopf[4] benutzen zur Milchsäurebestimmung im Wein das colorimetrische *Veratrolverfahren* nach B. Mendel u. I. Goldscheider[5] und H. J. Fuchs[6]. H. Mauer[7] bestimmt die Milchsäure im Blut nach dem gleichen Verfahren und gibt eine mathematische Formulierung der gesetzmäßigen Abhängigkeit der Farbentwicklung von der zugesetzten Veratrolmenge.

Z. Dische u. D. Laszlo[8] und K. J. Anselmino[9] benutzen statt Veratrol zur Colorimetrie Hydrochinon, B. F. Miller u. J. A. Muntz[10] sowie S. B. Barker u. W. H. Summerson[11] verwenden p-Oxydiphenyl bei Gegenwart von Kupfer(II)-ionen.

Alle colorimetrischen Verfahren bereiten Schwierigkeiten. Zur Veratrolmethode benötigt man eine absolut reine Schwefelsäure, deren Beschaffung noch Umstände macht. Das p-Oxydiphenyl- und das Hydrochinon-Verfahren sind unempfindlicher gegenüber Farbstörungen, aber umständlicher in der Farbmessung.

Die *Oxydations-Destillations-Methoden* benutzen Kaliumpermanganat, Braunstein oder Cer(IV)-sulfat zur Oxydation der Milchsäure zu Acetaldehyd.

Der Aldehyd wird aus dem Oxydationsgemisch unter Beachten besonderer Vorschriften abdestilliert, in einer Vorlage an Bisulfit gebunden und jodometrisch bestimmt.

O. v. Fürth u. D. Charnass[12] oxydieren die Milchsäure in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat und bestimmen den Aldehyd nach dem Titrationsverfahren von M. Ripper[13]. Allgemeinen Eingang in die Analytik konnte diese Methode erst nach Verbesserung der Titration von S. W. Clausen[14] finden, der auch an Stelle der Extraktion der Milchsäure aus biologischem Material die Entzuckerung nach E. Salkowski[15] und D. D. van Slyke[16] und die Entfernung des Eiweißes nach O. Folin u. H. Wu[17] einführte.

Th. E. Friedemann, M. Cotonio u. P. A. Schaffer[18] oxydieren die Milchsäure mit Braunstein, der sich erst unter den Bedingungen des Versuches aus Mangansulfat und Kaliumpermanganat bildet. Nach ihrer Ansicht soll Braunstein schneller oxydieren als Permanganat und außerdem die Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure verhindern.

F. Lauersen u. H. Wahlländer[19] oxydieren ebenfalls mit Braunstein, den sie aber auf einmal zugeben. K. Linhardt u. E. Reichold[20] weisen nach, daß Braunstein auf den gebildeten Aldehyd oxydierend wirken kann und empfehlen zur Oxydation der Milchsäure das Zinksalz der orthomanganigen Säure.

Th. E. Friedemann u. I. B. Graeser[21] sowie E. Lehnartz[22] sind der Meinung, daß bei der Oxydation mit Permanganat ein Zusatz von Mangansulfat für die Genauigkeit der Methode weniger von Bedeutung ist als das sorgfältige Arbeiten während der Oxydation und Destillation.

J. J. Gordon u. J. H. Quastel[23] oxydieren mit Cer(IV)-sulfat, erhalten jedoch keine besseren Aldehydausbeuten als nach der Permanganatoxydation.

J. Ribéreau-Gayon u. E. Peynaud[24] bestimmen die Milchsäure im Wein nach einer Permanganatoxydation von L. Espil[25] und einer Aldehydtitration von P. Jaulmes u. P. Espezel[26].

Manche von den erwähnten Autoren haben besonders konstruierte Apparate für die Oxydation und Destillation beschrieben und für die Genauigkeit der Bestimmung verantwortlich gemacht. Nach unseren Erfahrungen beruht die Genauigkeit allein auf der schnellen und quantitativen Entfernung des gebildeten Acetaldehyds aus dem Oxydationsgemisch. Da der Milchsäuregehalt im Süßmost normalerweise unter 0,5 g/l liegt und nur unter besonderen Bedingungen erhöht ist, mußte für unsere Zwecke eine Mikromethode ausgearbeitet werden. Hierfür eignete sich am besten das Verfahren von Th. E. Friedemann, M. Cotonio u.

A. Schaffer[18] unter Verwendung der Apparatur von H. Lieb u. M. K. Zacherl[27], das auch von E. Bamann u. K. Myrbäck[28] als einwandfrei bezeichnet wird.

I. Die Apparatur nach H. Lieb und M. K. Zacherl*

besteht aus einem 250 ml-Schliffkolben mit langem Hals. In ihm ist ein Tropftrichter eingeschmolzen, der seitlich einen Ansatz für den Lufteintritt trägt.

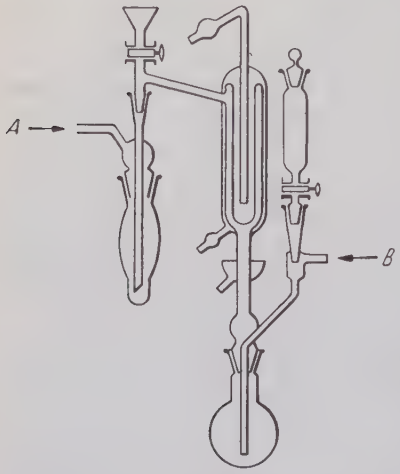


Abb. 1. Apparat zur Milchsäurebestimmung. *A*. Zur Wasserstrahlpumpe. *B*. Eintritt der Luft.

Der Rückflußkühler hat bei einer Länge von 15 cm einen doppelten Kühlmantel. Das Vorlagegefäß besitzt ein Volumen von 80 ml, wobei auf den verjüngten Teil 5 ml entfallen. In ihm endet eine Glasfritte, durch die der Aldehyd-Luftstrom austritt, der während der Destillation durch eine Saugpumpe gefördert wird.

II. Die Methode der Milchsäurebestimmung.

1. Das Entzuckern der Analysenlösung. In einem 200 ml-Meßkolben pipettiert man 20 ml Most, versetzt ihn mit 75 ml einer 20%igen Kupfersulfatlösung und mischt kräftig mit einer 20%igen, gut aufgeschüttelten Calciumhydroxydanschlämmung. Nach ½ stündigem Stehen wird die Flüssigkeit im Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt und zentrifugiert. Die überstehende milchsäurehaltige Lösung muß wasserhell sein.

2. Die Milchsäurebestimmung. 50 ml der entzuckerten Flüssigkeit werden im Destillationskolben neutralisiert, mit 10 ml einer Phosphorsäure-Mangansulfat-Lösung** versetzt und mit dem Kühler verbunden.

Die Vorlage wird mit 5 ml Wasser beschickt, an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und ein mäßiger Luftstrom durch die Apparatur gesaugt.

Darauf wird die Destillation in Gang gebracht und nach 5 min langem Sieden die Vorlage gewechselt. Das Absorptionsgefäß ist nun mit 5 ml einer 1%igen Natriumbisulfitlösung und 10 ml Phosphatpuffer nach Sörensen beschickt.

Unter ständigem Sieden der Flüssigkeit im Destillationskolben läßt man aus dem Tropftrichter eine 0,005 n $KMnO_4$-Lösung so zutropfen, daß erst nach Entfärbung des Tropfens der nächste zufließt. Das Ende der Oxydation, die etwa 20 min betragen soll, wird durch eine deutliche Braunfärbung der Reaktionsflüssigkeit angezeigt. Die Destillation wird noch 5 min ohne Permanganatzusatz weitergeführt.

Das unter Eiskühlung aufgefangene Destillat wird mit 10%iger Salzsäure auf p_H 2—3 eingestellt und mit 0,1 n Jodlösung — Stärke als Indikator — bis zur

* Die Apparatur kann von der Glasbläserei O. Glock, Frankfurt a. M.-Süd, Forsthausstraße 33, geliefert werden.

** *Phosphorsäure-Mangansulfat-Lösung*: 100 g krystallisiertes Mangansulfat werden unter Erwärmen in 500 ml Wasser gelöst, mit 25 ml sirupöser Phosphorsäure (85%) versetzt und nach dem Erkalten zum Liter aufgefüllt.

Blaufärbung langsam titriert. Das überschüssige Jod wird mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung zurückgenommen und darauf bis zur eben wahrnehmbaren Blaufärbung mit 0,01 n Jodlösung versetzt.

Nach Zusatz von 0,5 g Natriumhydrogencarbonat tritt Entfärbung ein, so daß das freigewordene Bisulfit mit 0,01 n Jodlösung (Mikrobürette) bis zur mindestens 30 sec anhaltenden Blaufärbung titriert werden kann.

Für jede Bestimmungsreihe ist ein Blindversuch anzusetzen. *1 ml 0,01 n Jodlösung entspricht 0,45 mg Milchsäure.*

III. Die Milchsäurebestimmung im Süßmost.

Die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode wurde an Modellversuchen studiert.

Tabelle 1. *Bestimmung der Milchsäure in wäßrigen Lösungen ihrer reinen Salze unter verschiedenen Versuchsbedingungen.*

Nr.	Art der Bestimmung	Vorgelegte Milchsäure mg	Verbrauchte 0,01 n Jodlsg. ml	gefundene Milchsäure mg	gefundene Milchsäure %
	I. Aluminiumlactat				
1		3,67	7,24	3,26	88,8
2	*Ohne* Pufferzusatz	2,76	5,30	2,39	86,6
3	*ohne* Kühlung der Vorlage . .	2,76	5,19	2,34	84,8
4		1,84	3,64	1,64	89,1
5	*Ohne* Pufferzusatz	3,67	7,45	3,35	91,3
6	*mit* Eiskühlung der Vorlage . .	2,75	5,72	2,57	93,5
7	*Mit* Phosphatpuffer	4,59	9,48	4,27	93,0
8	nach SÖRENSEN $p_H = 7$ . . .	3,67	7,59	3,42	93,2
9	*mit* Eiskühlung	2,76	5,76	2,59	93,8
10	Beendigung der Destillation. .	1,84	3,88	1,75	95,1
11	5 min nach Auftreten des Farbumschlages	0,92	1,90	0,85	92,4
12	*Mit* Phosphatpuffer	4,59	9,47	4,26	92,8
13	nach SÖRENSEN $p_H = 7$ . . .	3,67	7,61	3,42	93,2
14	*mit* Eiskühlung	2,76	5,76	2,59	93,8
15	Beendigung der Destillation. .	1,84	3,88	1,75	95,1
16	10 min nach Auftreten des Farbumschlages	0,92	1,90	0,85	92,4
	II. Calciumlactat				
17	*Mit* Pufferzusatz.	4,67	10,04	4,52	96,8
18	*mit* Eiskühlung	3,50	7,55	3,40	97,1
19	wie Versuche 7—11	2,34	5,07	2,28	97,4
20		1,17	2,58	1,16	99,1
21	*Mit* Pufferzusatz.	2,92	6,50	2,92	100,0
22	*mit* Eiskühlung	3,65	7,66	3,45	94,5
23	wie Versuche 7—11 *nach Behandlung mit Kupfer und Kalk* .	3,65	7,63	3,43	94,0

1. Modellversuche in wäßrigen Lösungen milchsaurer Salze.

Es wurden 0,1%ige Lactatlösungen aus chemisch reinem, 99,6%igem *Aluminiumlactat* und analysenreinem 98,4%igem *Calciumlactat* benutzt. Die zur Oxydation angewendete Menge wurde so gewählt, daß sie einen Milchsäuregehalt von etwa 1,0 g/l nicht überschritt.

Tab. 1 zeigt, daß die beste Aldehydausbeute und damit die höchsten Milchsäurewerte erzielt werden, wenn die mit Eis gekühlte Vorlage auf p_H 7 gepuffert wird.

Tabelle 2. *Bestimmung der Milchsäure in wäßriger Calciumlactatlösung bei Gegenwart verschiedener organischer Säuren.*

Vorbehandlung	Vorgelegte Milchsäure als Calciumlactat mg	g/l	Verbrauch 0,01 n Jodlösung ml	Gefundene Milchsäure mg	g/l	Differenz g/l
I. Äpfelsäure 5 g/l						
keine	3,65	0,73	30,3	13,63	2,73	+ 2,00
	3,65	0,73	31,5	14,17	2,83	+ 2,10
	3,65	0,73	29,6	13,32	2,66	+ 1,93
Kupfer-Kalkfällung	2,92	0,58	6,93	3,12	0,62	+ 0,04
	3,65	0,73	8,80	3,96	0,79	+ 0,06
	3,65	0,73	8,71	3,92	0,78	+ 0,05
II. Weinsäure 8 g/l						
keine	3,65	0,73	9,05	4,07	0,81	+ 0,08
	3,65	0,73	9,10	4,09	0,82	+ 0,09
Kupfer-Kalkfällung	3,65	0,73	7,76	3,49	0,70	— 0,03
	3,65	0,73	7,71	3,47	0,69	— 0,04
III. Citronensäure 3 g/l						
keine	3,65	0,73	10,75	4,84	0,97	+ 0,24
	3,65	0,73	11,95	5,38	1,08	+ 0,35
Kupfer-Kalkfällung	3,65	0,73	7,58	3,41	0,68	— 0,05
	3,65	0,73	7,71	3,47	0,69	— 0,04
IV. Essigsäure 2 g/l						
keine	3,65	0,73	7,60	3,42	0,68	— 0,05
	3,65	0,73	7,65	3,44	0,69	— 0,04
Kupfer-Kalkfällung	3,65	0,73	7,85	3,53	0,71	— 0,02
	3,65	0,73	7,85	3,53	0,71	— 0,02
V. Ameisensäure 2,5 g/l						
keine	3,65	0,73	8,10	3,65	0,73	0
	3,65	0,73	8,10	3,65	0,73	0
Kupfer-Kalkfällung	3,65	0,73	8,15	3,67	0,73	0
	3,65	0,73	8,15	3,67	0,73	0

Aluminiumlactat liefert niedrigere Milchsäurewerte als Calciumlactat. Diese Erscheinung kann auf eine Zersetzung der Lactatlösung zurückgeführt werden, wie sie bereits für Zinklactat von E. Ronzoni u. Z. Wallen-Lawrence[29] beschrieben wurde.

Für die Genauigkeit der Methode ist erforderlich,

1. die Oxydation langsam zu führen,
2. die Vorlage intensiv zu kühlen und zu puffern,
3. den Jodverbrauch unter 10 ml zu halten.

Die Versuche 21—23 zeigen, daß eine Entzuckerung (Kupfer-Kalk-Behandlung) keinen wesentlichen Einfluß auf die Bestimmung hat.

2. Modellversuche in wäßrigen Lösungen milchsaurer Salze bei Gegenwart verschiedener organischer Säuren.

Da in Most und Wein Äpfel-, Wein- und Citronensäure vorkommen, und in besonderen Fällen auch mit Ameisensäure und Essigsäure zu rechnen ist, wurde untersucht, ob diese Säuren einen störenden Einfluß auf die Milchsäurebestimmung ausüben.

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß Äpfel-, Wein- und Citronensäure bei der Oxydation mit Permanganat Milchsäure vortäuschen, eine Kupfer-Kalkbehandlung aber die störenden Säuren entfernt. Ameisen- und Essigsäure beeinflussen die Oxydation nicht. Der Fehler der Bestimmung liegt bei $\pm$ 0,04 g/l Milchsäure.

3. Modellversuche mit Calciumlactat in Apfelsaft.

Um festzustellen, ob außer den angeführten Säuren noch andere Inhaltsbestandteile der Moste die Milchsäureoxydation stören, wurden verschiedene Apfelsäfte mit steigenden Mengen Calciumlactat versetzt und deren Gehalt an Milchsäure bestimmt. Eine Übersicht bietet Tab. 3.

Tabelle 3. *Bestimmung der Milchsäure in Apfelsaft nach Zusatz von Calciumlactat.*

Nr.	Angewendete Milchsäure				Verbrauch 0,01 n Jodlösung	gefundene Milchsäure		Differenz
	im Most natürlich vorhanden	zugesetzt als Ca-Lactat	insgesamt im Most vorhanden					
	mg	mg	mg	g/l	ml	mg	g/l	g/l
1	0,69	0,73	1,42	0,28	3,02	1,36	0,27	— 0,01
2	0,94	0,73	1,67	0,33	3,50	1,58	0,32	— 0,01
3	0,94	0,73	1,67	0,33	3,58	1,61	0,32	— 0,01
4	0,77	1,46	2,23	0,45	4,69	2,11	0,42	— 0,03
5	0,91	1,46	2,37	0,47	5,12	2,30	0,46	— 0,01
6	0,92	2,19	3,11	0,62	6,44	2,90	0,58	— 0,04
7	0,92	2,19	3,11	0,62	6,59	2,97	0,59	— 0,03
8	0,77	2,92	3,69	0,74	7,66	3,45	0,69	— 0,05
9	0,77	2,92	3,69	0,74	7,73	3,48	0,70	— 0,04
10	0.80	3,65	4,45	0,89	9,01	4,05	0,81	— 0,08
11	0,80	3,65	4,45	0,89	9,05	4,07	0,81	— 0,08

Tabelle 4. *Milchsäuregehalt verschiedener Apfelsüßmoste.*

Bezeichnung	Milchsäure g/l	organoleptischer Befund	Art der Einlagerung	Bemerkung
ZS.	0,10	hocharomatisch	Böhi-Verfahren	*keimarmer* Most bei 2° C gelagert
OS.	0,10	hocharomatisch	,, ,,	*keimarmer* Most bei 2° C gelagert
KE.	0,12	ziemlich aromatisch	,, ,,	*keimarmer* Most bei einer 10° C nicht übersteigenden Temperatur gelagert
PF.	1,10	gerade noch ansprechend, wahrnehmbarer ,,Tankgeschmack"	,, ,,	*keimreicher* Most bei Temperaturen über 15° C gelagert
BG.	2,21	kein reintöniges Apfelaroma, deutlicher ,,Tankgeschmack"	,, ,,	*keimreicher* Most bei Temperaturen über 15° C gelagert
GH.	4,12	stichiger Most kräftiger ,,Tankgeschmack"	,, ,,	*keimreicher* Most bei Temperaturen über 15° C gelagert
EO 5	0,05	volles Apfelaroma, auffallend frisch	modifiziertes Böhi-Verfahren*	*keimfreier* Most bei unkontrollierter Temperatur gelagert
EO 10	0,09	volles Apfelaroma auffallend frisch	,, ,,	*keimfreier* Most bei unkontrollierter Temperatur gelagert
RSch	0,21	ansprechendes Aroma	Pasteurisation nach Baumann	alle Keime sind abgetötet
II A1	0,10	ansprechendes Apfelaroma	Pasteurisation nach Baumann	alle Keime sind abgetötet
II B1	0,23	aromatischer Apfelsaft	Seitzsche EK-Filtration nach Fermentation bei 20° C über Nacht	alle Keime sind durch Entkeimungsfiltration entfernt
VS	0,10	vollaromatischer Apfelsaft	Seitzsche EK-Filtration nach Fermentation bei 2° C über Nacht	alle Keime sind durch Entkeimungsfiltration entfernt

* Das Verfahren beruht auf der Einlagerung von *praktisch* keimfreiem Most. Die Entkeimung erfolgt durch Pasteurisation mit sofortiger Rückkühlung im Plattenerhitzer von Holstein-Kappert. (Siehe J. Koch, Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung **35**, 248 (1950).)

Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß nach Entzuckern der Moste keine störenden Substanzen mehr vorhanden sind und die Methode eine einwandfreie Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation und Destillation gestattet.

4. Milchsäurebestimmung in Süßmosten verschiedener Herkunft.

Bei der Untersuchung der Apfel- und Traubensüßmoste des Handels konnte beobachtet werden, daß alle Säfte mit unbefriedigendem Fruchtgeschmack und unsauberem Aroma einen erhöhten Milchsäuregehalt aufwiesen.

Auffallend hoch war der Gehalt der unsachgemäß nach dem Böhi-Verfahren imprägnierten und gelagerten Säfte.

Bei einem Kohlensäuresättigungsdruck von 7,2 atü (− 1,5 g CO_2 im Liter Most gelöst) bei 15° C bleiben die Mikroorganismen im Most biologisch latent. Entsprechend der Keimzahl und der Lagertemperatur steigt der Gehalt an biogenen Säuren, wobei mengenmäßig am meisten Milchsäure gebildet wird.

Die Methode gestattet ferner, den Vorteil einer Fermentation bei niederen Temperaturen zu erkennen. Je höher die Temperatur und je länger die Fermentationsdauer ist, desto höher ist der Gehalt des Mostes an Milchsäure.

Tabelle 5. *Milchsäuregehalt verschiedener Traubensüßmoste.*

Bezeichnung	Milchsäure g/l	organoleptischer Befund	Art der Einlagerung	Bemerkung
RA	0,10	vollaromatischer Traubenmost	EK-Filtration Fermentation unter 15° C	alle Keime sind durch Entkeimungsfiltration nach Seitz entfernt
FP	0,19	aromatischer Traubenmost	EK-Filtration Fermentation bei unkontrollierter Temp.	alle Keime sind durch Entkeimungsfiltration nach Seitz entfernt
SchL	0,06	ansprechendes Traubenbukett	durch Wärme ohne Kühlung pasteurisiert	alle Keime sind abgetötet
G	0,06	aromatischer Traubenmost	EK-Filtration, Fermentation unter 15° C	alle Keime sind durch Entkeimungsfiltration nach Seitz entfernt
EO 6	0,10	vollaromatischer Traubenmost	modifiziertes Böhi-Verfahren	keimfreier Most bei unkontrollierter Temperatur
ENO	5,13	essigstichiger Traubenmost (2,6 g/l flücht. Säure)	Böhi-Verfahren	keimreicher Most bei unkontrollierter Temperatur und ungenügendem CO_2-Sättigungsdruck gelagert

Für die Beurteilung eines Süßmostes ist die Bestimmung der Milchsäure sehr wichtig, worauf J. Koch[30] bereits an anderer Stelle hingewiesen hat. Bei einem Milchsäuregehalt über 0,6 g/l kann nicht mehr von der Naturreinheit des Getränkes geredet werden, da die „biogene" Säure nicht von vornherein im Most vorkommt*.

IV. Die Milchsäurebestimmung in Wein.

Nachdem E. Kielhöfer[31] nachgewiesen hat, daß beim Vergären des Weines unter Kohlensäuredruck (Tankgärung) mehr Milchsäure gebildet wird als bei der althergebrachten Faßgärung (ohne Kohlensäuredruck), besteht eine Notwendigkeit, die amtliche Methode der Milchsäurebestimmung oder das Einheitsverfahren durch eine einfache, schnell durchführbare und genauere Bestimmung zu ersetzen.

Es wurde daher geprüft, ob nach dem beschriebenen Oxydations-Destillations-Verfahren auch der Milchsäuregehalt im Wein bestimmt werden kann und wie sich die Werte von den anderen Methoden nach ermittelten unterscheiden.

Tabelle 6. *Milchsäuregehalt verschiedener Weine.*

Wein	Milchsäure 1/l		
	amtliche Methode	Einheits-Verfahren	Oxydations-Verfahren
Geisenheimer Schorschen, Müller-Thurg. 1949	1,05	0,88	0,75
Geisenheimer Apfelwein 1949 . . .	1,20	0,86	0,78

Tabelle 7. *Milchsäuregehalt verschiedener Weine***.
(Ein Vergleich der nach dem Einheitsverfahren ermittelten Werte mit denen des Oxydations-Destillations-Verfahrens.)

Untersuchungs-nummer	Milchsäure g/l		
	Einheits-Verfahren	Oxydations-Methode	Differenz
4927	1,19	1,04	— 0,15
4932	1,40	1,35	— 0,05
4934	1,45	1,28	— 0,17
4947	0,90	0,88	— 0,02
4923	1,00	0,97	— 0,03
4940	1,20	1,12	— 0,08
4948	1,30	1,18	— 0,12

* Durch neue Normativbestimmungen sollte der Höchstgehalt an Milchsäure in Obst-, Beeren- und Traubensüßmost auf 0,6 g/l beschränkt werden.

** Die nach dem Einheitsverfahren ermittelten Werte verdanken wir Herrn Prof. Dr. K. Hennig, Institut für Weinchemie und Biochemie, Geisenheim, dem wir auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen bestens danken.

Da Äpfel- und Weinsäure die Oxydation der Milchsäure stören, müssen auch zuckerfreie Weine mit Kupfer-Kalk behandelt werden.

Die Tab. 6 und 7 zeigen, daß die Oxydations-Destillations-Methode Milchsäurewerte liefert, welche sich nur unwesentlich von denen unterscheiden, die nach dem Einheitsverfahren erhalten werden.

Da in Frankreich die Milchsäure im Wein ebenfalls nach einer Oxydationsmethode bestimmt wird, sollte in Erwägung gezogen werden, das beschriebene Verfahren für unsere amtliche Weinkontrolle einzuführen.

V. Zusammenfassung.

Es wird eine oxydimetrische Methode zur Bestimmung der Milchsäure in Süßmost und Wein beschrieben, welche mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0.04 g l arbeitet, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden:

1. Die zum Entzuckern benutzte Calciumhydroxydanschlämmung darf nicht älter als 1 Woche sein.

2. Die Oxydation der entzuckerten Lösung ist langsam durchzuführen. Jeder Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung muß entfärbt sein, ehe der folgende zutropft.

3. Die Vorlage ist auf p_H 7 zu puffern und gut mit Eis zu kühlen.

4. Die Genauigkeit der Methode leidet, wenn bei der Aldehydtitration mehr als 10 ml 0.01 n Jodlösung verbraucht werden. Die besten Werte werden erhalten, wenn der Jodverbrauch um 5 ml liegt.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Literatur.

[1] Amtl. Weisungen zur chemischen Untersuchung des Weines. Zbl. f. d. deutsche Reich **66**, 1601 (1920). — [2] Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VII, S. 305. — [3] Seiler, F.: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **4**, 506 (1941). — [4] Diemair, W. H. Riffart u. K. Mollenkopf: diese Z. **119**, 189 (1940). — [5] Mendel, B., u. I. Goldscheider: Biochem. Z. **164**, 163 (1925); vgl. diese Z. **73**, 253 (1928). — [6] Fuchs, H. J.: Biochem. Z. **217**, 405 (1930); vgl. diese Z. **83**, 308 (1931). — [7] Mauer, H.: Biochem. Z. **319**, 553 (1949); vgl. diese Z. **130**, 471 (1949/50). — [8] Dische, Z., u. D. Laszlo: Biochem. Z. **187**, 344 (1927); vgl. diese Z. **94**, 57 (1933). — [9] Anselmino, K. J.: Biochem. Z. **221**, 484 (1930); vgl. diese Z. **94**, 57 (1933). — [10] Miller, B. F., u. J. A. Muntz: J. of biol. Chem. **126**, 413 (1938). — [11] Barker, S. B., u. W. H. Summerson: J. of biol. Chem. **138**, 535 (1941). — [12] v. Fürth, O., u. D. Charnass: Biochem. Z. **26**, 199 (1910); vgl. diese Z. **50**, 453 (1911). — [13] Ripper, M.: Monatshefte f. Chemie **21**, 1079 (1900); vgl. diese Z. **41**, 61 (1902). — [14] Clausen, S. W.: J. of biol. Chem. **52**, 263 (1922); vgl. diese Z. **73**, 248 (1928). — [15] Salkowski, E.: Hoppe-Seylers Z. **3**, 79 (1879); vgl. diese Z. **18**, 634 (1879). — [16] van Slyke, D. D.: J. of biol. Chem. **32**, 455 (1917). — [17] Folin, O., u. H. Wu: J. of biol. Chem. **38**, 81 (1919); vgl. diese Z. **63**, 318 (1923). — [18] Friedemann, Th. E.: M. Cotonio u. P. A. Schaffer: J. of biol. Chem. **73**, 335 (1927); vgl. diese Z. **77**, 472 (1929). — [19] Lauersen, F., u. H. Wahlländer: Biochem. Z. **298**, 273

(1938). — [20] Linhardt, K., u. E. Reichold: Biochem. Z. **320**, 241 (1950). — [21] Friedemann, Th. E., u. J. B. Graeser: J. of biol. Chem. **100**, 291 (1933); vgl. diese Z. **104**, 449 (1936). — [22] Lehnartz, E.: Hoppe-Seylers Z. **179**, 1 (1928): vgl. diese Z. **77**, 471 (1928). — [23] Gordon, J. J., u. J. H. Quastel: Biochemic. J. **33**, 1332 (1939). — [24] Ribéreau-Gayon, J., u. E. Peynaud: Ann. Falsif. Fraudes **30**, 341 (1937). — [25] Espil, L.: Bull. Soc. Chim. France (5) **2**, 1286 (1935). — [26] Jaulmes, P., u. P. Espezel: Ann. Falsif. Fraudes **28**, 325 (1935); vgl. diese Z. **120**, 48 (1940). — [27] Lieb H., u. M. K. Zacherl: Hoppe-Seylers Z. **211**, 211 (1932); vgl. diese Z. **104**, 448 (1936). — [28] Bamann, E., u. K. Myrbäck: Methoden der Fermentforschung, Verlag Georg Thieme, Leipzig 1941. — [29] Ronzoni, E., u. Z. Wallen-Lawrence: J. of biol. Chem. **74**, 363 (1927). — [30] Koch, J.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch., z. Z. im Druck. — [31] Kielhöfer, E.: Das Weinblatt **45**, 702, (1950).

Dr. J. Koch, Geisenheim/Rhein, Rüdesheimer Landstraße 8.

Kurze Mitteilung.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Zur Verwendung von Stärkelösung in der Jodometrie.

Von

Walter Theilacker.

(Eingegangen am 22. März 1951.)

Die in der Jodometrie als Indicator verwendete Stärkelösung hat den Nachteil, daß sie nicht lange haltbar ist. Nun hat F. Höppler[1] einen Glykolsäure-äther der Stärke hergestellt, dessen Natriumsalz, das *Natrium-amylopektin-glykolat* (*„Ultra-amylopektin"*) wasserlöslich ist und durch Mikroorganismen nicht verändert wird. Man kann damit durch Stehenlassen der Substanz mit destilliertem Wasser bei gew. Temperatur unter öfterem Umschütteln und anschließendem Filtrieren bequem 0,5—1 %ige Lösungen herstellen, die sich, wie wir uns an einer Reihe von Titrationsversuchen überzeugen konnten, genau so wie Stärkelösung als Indicator auf Jod eignen und dieselbe Blaufärbung ergeben. Der Vorteil der Natrium-amylopektin-glykolat-lösungen ist ihre wesentlich größere Haltbarkeit, bei Ausschluß von direktem Sonnenlicht kann man sie ungefähr 1 Jahr lang benutzen. Im Sonnenlicht tritt auch hier innerhalb von einigen Wochen eine Veränderung durch Mikroorganismen ein, die zu einem Abbau der Substanz führt und an einem buttersäureähnlichen Geruch zu erkennen ist.

[1] Chem. Ztg. **1943**, 72.

Prof. Dr. W. Theilacker, Hannover, Callinstraße 46.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse[1]. *Für die spektrochemische Analyse von Meerwasserproben* werden diese nach R. G. Russell[2] zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Wechselstromfunken in Form von Tabletten auf Graphitelektroden verarbeitet. Gelegentlich empfiehlt es sich, den Proben zur Verbesserung des Leitvermögens, Graphitpulver zuzusetzen. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Vergleich mit synthetisch hergestellten Proben nach der Standardmethode. Als Vergleichselement wird Kupfer zugesetzt. Die Fehlergrenze beträgt 0 bis $\pm$ 10%.

Die direkte spektrochemische Analyse von Lösungen behandelt Cyrus Feldman[3]. Er verwendet eine poröse zylindrische Graphitelektrode, die axial bis auf 1,1 mm von dem einen Ende ausgebohrt ist. Dieser Graphithohlzylinder wird mit dem offenen Ende nach oben als obere Elektrode in eine Funkenstrecke eingesetzt, während die untere Elektrode durch einen massiven Graphitstift gebildet wird. Die zu untersuchende Lösung wird mit einer Pipette in die Bohrung der oberen Elektrode eingefüllt und sickert langsam durch den porösen Graphit, der sich mit einem Flüssigkeitsfilm überzieht, hindurch. Die Anregung erfolgt mit einem kondensierten Funken oder mit einem Abreißbogen oder Dauerbogen. Es gelingt, mit dem Verfahren alle wichtigen Elemente qualitativ und größtenteils auch quantitativ zu erfassen. Interessante Einzelheiten über die Beeinflussung der Funkenentladung durch die Dicke des Flüssigkeitfilms, den Säuregrad der Lösung und die Beeinflussung durch die Analysenbestandteile werden mitgeteilt.

Mm. Maurice Séguin u. Lucien Gramme[4] berichten über *qualitative und quantitative spektrochemische Methoden zur Untersuchung von Kupfer-Beryllium-Legierungen*. Sie berichten zunächst sehr eingehend über die bekannten spektrochemischen Verfahren, behandeln dann den Beryllium-Nachweis in Stahl und Eisen, in Leichtmetall-Legierungen und in Legierungen auf Kupferbasis. Die verschiedenen Beeinflussungsmöglichkeiten der Analyse durch das Öffnungsverhältnis des Spektrographen, den Elektrodenabstand, Belichtungszeit und Spaltbreite werden diskutiert. Die Auswertung erfolgt nach den üblichen Verfahren.

Den spektralanalytischen Nachweis von Thallium behandelt E. Preuss[5]. Das Thallium hat bei Vergiftungsfällen als Bestandteil von Rattengift eine große Bedeutung. Das biologische Material wie Haare, Nägel, Blut, Urin usw. wird nach der Kohlebogen-Glimmschichtmethode nach Mannkopff und Peters verarbeitet. Die Entladung wird auf den Spalt des Spektrographen abgebildet und man kann die grüne Thalliumlinie in den ersten Sekunden nach dem Zünden des Lichtbogens visuell mit hoher Empfindlichkeit beobachten. Mit den spektralanalytischen Methoden lassen sich Empfindlichkeiten von etwa 0,001 μg erreichen.

N. Neveu[6] bestimmt *Thallium in tierischem Gewebe*, indem er das organische Material chemisch zerstört und den Eindampfrückstand mit wenig Wasser aufnimmt.

[1] Siehe auch diese Z. **132**, 109 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 904 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **21** 1041 (1949).
[4] Bull. Soc. Chim. France **1950**, 388.
[5] Biochem. Z. **320**, 258 (1950).
[6] Ann. pharmac. franç. **8**, 214 (1950).

Dieser Lösung wird als Vergleichssubstanz Cadmium zugesetzt. Die Lösung wird dann auf einem kleinen Platinteller, in dessen Mitte eine Platinspitze emporragt, unter Verwendung einer Platingegenelektrode im Hochspannungsfunken untersucht. Dabei wird besonders die Beeinflussung der Spektren durch den Säuregehalt untersucht und festgestellt, daß Anwesenheit von Ortophosphorsäure die spektrale Nachweisempfindlichkeit auf Thallium erheblich herabsetzt. In bestimmten Fällen erwies sich dessen elektrochemische Anreicherung als notwendig. Dann wird der Lösung etwas Zinkpulver zugesetzt, auf dem sich das Thallium elektrochemisch niederschlägt. Das Zinkpulver wird abfiltriert und wieder gelöst und die Lösung dann, wie oben beschrieben, verfunkt. Die Auswertung erfolgt nach dem üblichen Verfahren. J. van Calker.

J. A. C. McClelland[1] empfiehlt für die von ihm früher[2] angegebene Methode der *spektrographischen Bestimmung der seltenen Erden* die Anwendung einer „Dochtelektrode" (supporting electrode) aus hart gezogenem Kupfer an Stelle von Graphit. Die von ihm gebrauchte Elektrode war 1 Zoll lang und besaß einen Durchmesser von einem $^1/_4$ Zoll. Die Vorbehandlung ihrer Oberfläche entsprach derjenigen der Graphitelektroden. Einem geringen Verlust an Meßempfindlichkeit standen an Vorteilen gegenüber: 1. Da Kupfer vollkommen rein zu haben ist, beeinflußt es die Messungen nicht. 2. Die störenden „Kohlebanden" fallen weg; dadurch ist größere Auswahl an Linien für die Bestimmung möglich. 3. Die Abnutzungsverluste sind gering, da die Cu-Elektroden nach leichter Reinigung wieder benutzt werden können. H. Mesech.

Zur *quantitativen Bestimmung von Wismut* in seinen Legierungen, welche neben Bi noch andere Elemente in wechselnder Konzentration enthalten, wenden F. Burriel-Marti und J. Ramírez-Muñoz[3] zunächst ein Anreicherungsverfahren an. Hierbei fällen sie das Bi als schwerlöslichen Komplex mit Nitrosophenylhydroxylamin. Der Niederschlag wird unter Hinzufügung von Zink als Vergleichselement in Sulfat umgewandelt. Die festen Salzproben werden auf Kupferelektroden im Dauerbogen bei 32,5 Volt und 4 Ampere untersucht. Als Spektrograph dient ein Littrow-Spektrograph mittlerer Dispersion. Die Auswertung der Spektralaufnahmen erfolgt mit Hilfe syntetisch hergestellter Standardproben nach den üblichen Verfahren.

R. Breckpot und K. Marzec[4] verwenden einen Sekundärelektronenvervielfacher zur *unmittelbaren spektrometrischen Bestimmung von Phosphor in Stahl*. Zu diesem Zweck wird die Phosphorlinie 2136,19 mit Hilfe des Vervielfachers gemessen, dessen Strom dazu dient, eine Kapazität von 0,1 μF aufzuladen.

R. Breckpot und C. Gobert[5] verwenden *zur spektrometrischen Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl* Sekundärelektronenvervielfacher. Hierbei wird eine Zelle auf die Linie C III 2296,86 Å, eine zweite Zelle auf die Linie Fe II 2883,7 eingestellt. Es bestehen gewisse Störungsmöglichkeiten der Kohlenstofflinie durch 3 schwache Eisenlinien und gegebenenfalls durch 2 Nickel-Funkenlinien, auf die besonders geachtet werden muß. Die Sekundärelektronenvervielfacher laden 2 Kapazitäten auf, deren Ladung als Maß für die Intensität dient. Zur elektrischen Anregung wird ein kondensierter Funke verwendet von 20000 V, 0,007 μF (A.R.L.) oder 15000 V, 0,009 μF (Durr), ohne Selbstinduktion. Die Stahlproben werden unmittelbar als

[1] Analyst (Lond.) **75**, 392 (1950).

[2] McClelland, J. A. C.: Analyst **74**, 529, 883 (1949); vgl. diese Z. **132**, 111 (1950).

[3] Analytica Chimica Acta **4**, 428 (1950).

[4] Bull. Soc. chim. Belg. **58**, 280 (1949).

[5] Bull. Soc. chim. Belg. **59**, 102 (1950).

ebene Platte gegen eine Silber- oder Aluminium-Elektrode verfunkt. Der mittlere quadratische Fehler der Bestimmung beträgt bei Gehalten von etwa 0,1—0,01% ± 0,008% C. Der Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure ist zu vernachlässigen.

Die Analyse von feuerfestem Material mit hohem Silicatgehalt führen A. J. Herdle und H. J. Wolthorn[1] so durch, daß die Proben feinstpulverisiert in die Bohrung einer Spektralkohle eingepreßt werden. Im Zentrum dieser Bohrung befindet sich bis zur Höhe des Randes der Elektrode ein Kohlestift, so daß das Analysenmaterial also nur in eine ringförmige Vertiefung eingepreßt werden kann. Die das Analysenmaterial enthaltende Spektralkohle wird als untere positive Elektrode geschaltet. Als obere Elektrode dient eine zugespitzte Spektralkohle im Abstande von 3 mm. Zur Anregung wird die Entladung einer „Multisource Power Unit" 940 V 40 bzw. 60 mF, 480 mH verwendet. Als Vergleichslinien für die Bestimmung der in dem Material enthaltenen Stoffe wurden die dem Hauptbestandteil zugehörigen Linien des Siliciums verwendet. Die Auswertung der Spektren, nicht nach den Elementen, sondern unmittelbar nach deren Oxyden, erfolgt über Eichkurven nach der Standardmethode, wobei auf die Festlegung der Zusammensetzung der Eichsubstanzen besonderer Wert gelegt wurde. Die Analysen liefern je nach der zu bestimmenden Substanz mittlere Fehler im Bereich von 3,4% (bei Al_2O_3) und 14,3% (bei K_2O).

R. H. Steinberg und H. J. Belic[2] untersuchen ebenfalls feuerfestes Material. Zur Analyse auf Alkalien wird 1 g der pulverisierten Analysensubstanz mit 0,6 g reinem Graphitpulver und 0,1 g reinem Bariumcarbonat zu Pastillen gepreßt, die dann als untere positive Elektrode gegen eine Graphitgegenelektrode im Dauerbogen bei 6 Ampere analysiert werden. Zur Bestimmung von Al_2O_3 und TiO_2 wird das Analysenmaterial pulverisiert und mit 2 Tropfen einer 2%igen Lösung von Äthylcellulose-Äther in Butylacetat in die Bohrung einer Graphitelektrode eingedrückt. Obere Gegenelektrode ist ein zugespitzter Graphitstift. Zur Anregung wird hier ein Feussner Hochspannungsfunken verwendet. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven, die mit Hilfe chemisch-analysierter Proben gewonnen wurden.

Richard G. Hunter und A. J. W. Headlee[3] behandeln *die Spektralanalyse von Kohle- und Kohlenasche*. Die Analyse der Kohleproben geht in der Weise vor sich, daß eine abgewogene kleine Menge des Pulvers auf Graphitelektroden im Gleichstrom-Dauerbogen vollständig verdampft wird. Durch photometrischen Vergleich der Spektren mit denen synthetisch hergestellter und entsprechend aufgenommener Standardproben wird das Analysenmaterial quantitativ analysiert. In Tabellen wird die Zusammensetzung zahlreicher Kohleproben und Aschen mitgeteilt.

Die spektrochemische Bestimmung hoher Prozentsätze von Antimon in Blei wird von T. J. Hugo und A. Strasheim[4] behandelt. Sie verwenden hierzu eine A.R.L. Hochspannungsfunkenentladung, eine feste Metallelektrode als untere und einen Graphitstift als obere Elektrode. Eichlegierungen werden aus den reinen Metallen erschmolzen und die Auswertung nach der Standardmethode über eine Eichkurve durchgeführt. Analysen-Linienpaare sind: Sb 2426,4 / Pb 2428,6 und Sb 2692,3 Pb 2697,5. Im Bereich von 2,4—16,3% Antimon ist die Genauigkeit der Methode besser als 3%. J. van Calker.

Die spektrographische Bestimmung von 2—10% Antimon in Blei führen A. J. Alekseeva und L. É. Najmark[5] im kondensierten Funken durch. Die Photographie

[1] Analytic. Chemistry **21**, 705 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 730 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 441 (1950).
[4] J. South. Afric. chem. Inst. **2**, 7 (1949).
[5] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1437 (1949).

erfolgt auf einer beweglichen Platte bei einer Belichtungszeit von 2 min. Die für die Konstruktion der Eichkurven verwendeten Standardproben enthielten 2, 4, 6, 8 und 10% Antimon. Je nach der Selbstinduktion wurden für die Analyse folgende homologe Linienpaare gewählt:

Sb 3267,5 Å	3029,8 Å	3040,6 Å
Pb 3220,5 Å	3118,6 Å	3017,6 Å,

wobei die beste Stabilität der Resultate bei einer Induktion von 36000 cm erhalten wurde. Der relative Analysenfehler beträgt 4%.

Die Anwendung eines photometrischen Okulars statt eines gewöhnlichen Okulars ermöglicht nach M. M. Averbuch und I. J. Erina[1] eine *quantitative Schnellbestimmung von Beimengungen in Buntmetall-Legierungen.* Die Verstellung des 32 mm langen photometrischen Keiles erfolgt mittels einer Handschraube und kann auf einer Skala abgelesen werden. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt an Hand von Eichkurven. Die Größe der Absetzung des Keiles beim Übergange von einer Probe zur anderen charakterisiert die Änderung der Konzentration der zu analysierenden Beimengungen. Die Dauer der jeweiligen Analyse beträgt 2—3 min.

Zur Bestimmung von *Zn, Sn und Pb in Bronzen* OZS-6-6-3 und *Zn und Sn in Bronzen* BOZ-10-2 werden folgende homologischen Linienpaare gewählt:

Zn 4680,14 Å Cu 4704,59 Å; Sn 4524,74 Å Cu 4513,20 Å; Pb 5005,45 Å Cu 5016.63 Å.

Die Bestimmung erfolgt bei einer Stromstärke von 5 A und Bogenentfernung von 3 mm. Die konstante Elektrode besteht aus einer Kupferscheibe. Die Glühdauer bei der Bestimmung von Sn und Pb beträgt bei einer Spannung von 120—220 V 40—60 sec, bei Zn bei einer Spannung von 220 V 30—40 sec. Relativer Bestimmungsfehler — 1,5 bis 6%.

Die Bestimmung von *Fe, Cu, Mg und Si in Kolbenlegierungen* erfolgt bei 2,5 A, 120—220 V und einer Befunkungsdauer von 40—120 sec. Als konstante Elektrode bei der Bestimmung von Cu und Si dient eine eiserne Scheibe, bei der Bestimmung von Fe und Mg — eine kupferne Scheibe. Für die Analyse dienten folgende homologischen Linienpaare: Cu 5153.24 Å Fe 5139,47 Å; Mg 5183,60 Å Cu 5153,24 Å; Fe 5269,54 Å Cu 5292,54 Å; Si 6346,69 Å Fe 6400,02 Å.

Bei der Bestimmung von Si wird die Bogenstrecke mit einem Shunt von 30 Mikrofarad verbunden. Relativer Versuchsfehler — 2,5 bis 4,3%.

Eine visuelle Methode der Spektralanalyse nach der relativen Intensität der Linien des zu analysierenden Elementes in zwei Proben beschreibt P. D. Korż[2]. Die Auswahl von Linienpaaren bei der Spektralanalyse wird in dem Fall erschwert, wenn das Spektrum der zu untersuchenden Probe linienarm ist. Der Gehalt des zu untersuchenden Elementes wird dann nach der relativen Intensität ein und derselben Spektrallinie im Spektrum der Probe und im Spektrum der Standardprobe bestimmt. Zu diesem Zweck werden dicht an den Spalt eines Autokollimationssteeleskopen zwei 5 mm hohe Prismen mit innerer Reflexion zueinander unter einem rechten Winkel zum Spalt angebracht. Durch Verwendung von zwei Lichtquellen vor den beiden Prismen werden zwei Spektren im Spalt sichtbar. Durch Einführung der Standardprobe in den einen Funken und der zu analysierenden Probe in den anderen Funken kann die Intensität der gleichen Linien verglichen werden. Die Intensität der Linie ist proportional der Konzentration des Elementes in der entsprechenden Probe und umgekehrt proportional der Entfernung der Lichtquelle vom Spalt. Bei der visuellen Methode ist bei konstanter Entfernung d die Abhängigkeit der

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1431 (1949).
[2] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 301 (1949).

Konzentration C von d^2 linear. Die nach dieser Methode durchgeführten Bestimmungen von *Chrom und Kupfer in verschiedenen Stählen* geben gut übereinstimmende Resultate mit den nach der chemischen Analyse gefundenen Werten. Die Differenz beträgt für Cr $\pm$ 0,03%, für Cu $\pm$ 0,02%.

Über Spektralmethoden der Analyse von Ferrolegierungen berichtet M. V. Babaev[1]. Die Probeentnahme erfolgt mit einem Löffel oder einem Spatel beim Ablassen der flüssigen Legierung. Das Gewicht der Probe muß mindestens 300 g betragen. Die Genauigkeit einer Analyse ist abhängig von der Elektrodenoberfläche, welche daher mit Elektrokorund geschliffen wird. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt nach Eichkurven, welche auf Grund von Analysen von Standardkörpern aus Kohlenstoff-freiem und wenig Kohlenstoff enthaltendem Ferrochrom konstruiert werden. Bei 0,3—0,4% Si wird das homologische Linienpaar Si 6346,7 und Fe 6400,0 gewählt. Die Befunkung dauert 2 min, die Photometrierung 1 min, da die Intensität der Si-Linie sich schnell verändert. Die Analyse einer Probe mit einem Steelometer beträgt 6—7 min. Bei einem Si-Gehalt von 4—18% wird mit den Linien Si 6371,3 und Fe 6400,0 gearbeitet. Der relative Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 7 bis 10%. A. Trofimow.

Infrarot-Spektroskopie. *Ein registrierendes Ultrarotspektrometer* für ununterbrochene Analyse haben J. U. White, M. D. Liston und R. G. Simard[2] entwickelt. Zur kontinuierlichen Überwachung des Ablaufs chemischer Reaktionen wird in zunehmendem Maße die Untersuchung des ultraroten Absorptionsspektrums herangezogen. Während mit Filteranordnungen im allgemeinen jeweils nur ein Wellenlängenbereich, und damit nur *eine* bestimmte Substanz erfaßt werden kann, gestattet es die beschriebene Einrichtung, bei der ein Littrow-Monochromator mehrere verschiedene Wellenlängen aussondert, mit einer Apparatur sieben verschiedene Absorptionsgebiete zu erfassen. Die vollautomatisch arbeitende Anlage nimmt dann Registrierkurven des zeitlichen Verlaufs des Absorptionsvermögens in den jeweiligen Wellenlängenbereichen auf, deren Auswertung den Konzentrationsverlauf der absorbierenden Substanzen zeigt.

G. Pirlot[3] berichtet über *neue Methoden zur quantitativen spektrometrischen Analyse im Ultraroten*. Nach einer Darstellung der älteren Verfahren berichtet er über die von ihm neu entwickelte Analysenmethode. Diese beruht auf der Verwendung einfacher linearer Beziehungen zwischen den Extinktionen bei verschiedenen Wellenlängen an den Stellen maximaler Absorption. In der Praxis werden zu jedem Analysenmaterial zwei charakteristische Wellenlängen herausgesucht derart, daß ihre Absorption nicht durch die anderer Analysenbestandteile gestört wird. Und nun wird die Extinktion bei diesen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist es möglich, zahlreiche Analysenbestandteile nebeneinander zu bestimmen. Hierfür werden einige Beispiele gegeben.

Das in der vorstehenden Abhandlung von Pirlot beschriebene Verfahren wenden G. Duyckaerts und G. Pirlot[4] zur Reinheitskontrolle von Xylenen an. Die Analyse der *Mischung von drei Xylenen* wird im einzelnen beschrieben.

Die Bestimmung der 1,2 *Addition in Polymeren und Copolymeren von Butadien* nach W. B. Treumann und F. T. Wall[5] beruht auf der Untersuchung des ultra-

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1193 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1156 (1949).
[3] Bull. Soc. Chim. Belg. **58**, 28 (1949).
[4] Bull. Soc. chim. Belg. **58**, 48 (1949).
[5] Analytic. Chemistry **21**, 1161 (1949).

roten Absorptionsvermögens im 910 cm^{-1}-Band. Zur Erfassung von Butadien-Styren-Copolymeren dehnen die Verfasser die Untersuchung auch auf das 700 cm^{-1}-Band aus und beschäftigen sich eingehend mit den Überlagerungsmöglichkeiten des Absorptionsvermögens der verschiedenen Bestandteile ihres Untersuchungsmaterials. J. VAN CALKER.

Eine kurze Übersicht über die moderne Infrarotspektroskopie gibt C. LA LAU[1]. Zuerst beschreibt der Verfasser ein modernes Infrarot-Spektrophotometer (Type BECKMANN IR—2). Sodann wird auf die Anwendungen der Infrarot-Spektrophotometrie in der qualitativen und quantitativen Analyse hingewiesen. Bei einer Mehrkomponentenanalyse geht man nach dem in der Absorptiometrie allgemein anwendbaren Prinzip vor. n Komponenten machen n Absorptionsmessungen bei n verschiedenen Wellenlängen erforderlich. Man erhält dann n lineare Gleichungen mit den n unbekannten Konzentrationen. In den Gleichungen treten allerdings auch noch die Extinktionskoeffizienten auf, die durch Eichmessungen an Lösungen der reinen Komponenten bestimmt werden müssen. Bei Gültigkeit des BEERschen Gesetzes sind die Extinktionskoeffizienten unabhängig von der Konzentration und es gibt die Auflösung der Gleichungen unmittelbar die gesuchten Konzentrationen. Gilt das BEERsche Gesetz nicht, dann hat man für die Extinktionskoeffizienten zunächst beiläufige Werte anzunehmen. Die Berechnung der Konzentrationen gibt dementsprechend nur Näherungswerte. Diese sucht man in den Kurven, die die Extinktionskoeffizienten als Funktion der Konzentrationen darstellen, auf und liest die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten ab. Mit diesen jetzt besser passenden Koeffizienten rechnet man die Konzentrationen neu aus. In dieser Weise kann man in der Umrechnung fortfahren, bis man Werte erhält, die praktisch konstant bleiben. Damit ist das Näherungsverfahren abzuschließen. Zuletzt beschreibt der Verfasser einen neuen, die Infrarotabsorption benutzenden Apparat zur Gasanalyse, dessen Anwendung sich allerdings auf die Analyse von einfachen Gasen leichten Molekulargewichtes wie CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4 beschränkt. Der durch Infrarotabsorption veränderte Energieinhalt des Gases bewirkt Kapazitätsänderungen eines Kondensators, die gemessen werden. Die gesuchte Gaskonzentration entnimmt man einer Eichkurve.

J. LECOMTE[2] behandelt die Aufnahme der *Ultrarotspektren von gepulverten anorganischen Substanzen*. Arbeitet man mit Wellenlängen oberhalb 6 μ, dann läßt sich von einer einige μ bis einige 10 μ dicken Schicht der feinst gepulverten, eventuell durch ein Seidensieb getriebenen Substanz, die sich auf einem strahlendurchlässigen Träger (etwa Kochsalz, Kaliumchlorid, Kaliumbromid oder festes Paraffin) befindet, das Ultrarotspektrum ebensogut aufnehmen, wie das einer Flüssigkeitsschicht oder einer Krystallamelle. Diese Spektren können in bekannter Weise zur Konstitutionsaufklärung und zur Feststellung der Atomgruppierung innerhalb des Moleküls herangezogen werden.

Für die Bestimmung von Vitamin D_2 in Bestrahlungsprodukten von Ergosterin mittels Infrarot-Spektrophotometrie verwendet G. PIRLOT[3] die von N. WRIGHT[4] entwickelte Methode der Basislinien. Die Methode liefert in 10 min die gleichen Ergebnisse wie das colorimetrische Verfahren unter Verwendung des Dichlorhydrins des Glycerins, das jedoch die Dauer von 1 Std erfordert. R. LANG.

---

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 734 (1948).
[2] Analytica Chimica Acta **2**, 727 (1948).
[3] Analytica Chimica Acta **2**, 744 (1948).
[4] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 1 (1941).

J. U. White[1] beschreibt ein *Doppelstrahl-Infrarot-Spektrophotometer* für chemische und biochemische Untersuchungen. In diesem Instrument laufen 2 aus einer Lichtquelle kommende Strahlen über einen rotierenden Sektor, welcher sie abwechselnd auf eine Thermozelle fallen läßt. Der eine Strahl durchsetzt die absorbierende Zelle, während der andere durch einige Graukeile hindurchgeht. Die Intensitätsunterschiede der beiden Strahlen erzeugen ähnlich wie beim Flimmerphotometer ein Flimmern, dessen elektrische Impulse automatisch eine Verschiebung der Graukeile bis zur Kompensation bewirken. Diese Verschiebung wird registriert und zeichnet, während das Infrarotspektrum des Monochromators über dessen Austrittsspalt wandert, eine Kurve auf. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven von o-Toluidin (flüssig), α- und β-Conidendrin (in fester Form), Äthylbenzol in Styrol und 1%ige Lösung von Dehydroisoandrosteron sind in der Veröffentlichung wiedergegeben und in einem Fall die einigen Absorptionsbanden zugehörigen Molekulargruppen aufgeführt. Zur quantitativen Analyse ergeben Lösungen viel günstigere Bedingungen als die feste Form, jedoch ist die Wirkung der Lösungsmittel noch zu wenig geklärt und bedürfte einer genaueren Untersuchung.

V. Thornton und F. E. Condon[2] berichten über die *Infrarot-spektrometrische Bestimmung von Deuteriumoxyd in Wasser*. Der Deuteriumgehalt einer Wassermischung, welche zwischen 3 und 100% D_2O enthält, kann durch Absorptionsmessung der D_2O-Bande von 3,98 μ im Infrarot-Spektrum bestimmt werden. Anläßlich einer Untersuchung von Spektrum und Struktur von Aceton-d_6 mußte der D_2O-Gehalt der zurückbleibenden Wassermischung laufend bestimmt werden. Die Mischung wurde in einer Calciumfluorid-Absorptionsküvette von 0,043 mm Schichtdicke mit dem auf 3,98 μ eingestellten Spektrometer untersucht, die Absorption registriert und mit der Absorption von Wasser in der gleichen Schichtdicke verglichen. Der Gehalt ergibt sich aus einer Eichkurve, welche durch synthetische ausgewogene Mischungen gewonnen wird. Der Fehler betrug bei ca. 3% D_2O-Gehalt 0,03%, bei höherer Konzentration bis zu 1%. Eine Messung erforderte 10 min.

Organische Chlorderivate und Lösungsmittel von Ölen, Gummi, Harzen, Lacken sowie gesundheitsschädlichen Dämpfen in der Luft von Werkstätten lassen sich nach A. Berton[3] einfach aus ihren Absorptionsspektren im UV und nahen IR (0,7—2,2 μ) analysieren. Als Voruntersuchung zur Entscheidung, ob es sich wirklich um Chlorderivate handelt, kann entweder die Grünfärbung der Bunsenflamme (nach Beilstein) dienen, wozu die Konstruktion eines besonderen Brenners für Dämpfe empfohlen wird, oder es läßt sich dies durch das chemische Verfahren der Zerlegung des Lösungsmittels in einem auf 900° geheizten Quarzrohr und Prüfung auf den entwickelten Chlorwasserstoff feststellen. Sodann führt die Aufnahme des Absorptionsspektrums zur genaueren Analyse und Unterscheidung. Für das UV-Spektrum dient als Lichtquelle ein Entladungsrohr mit H-Atmosphäre; das mit dem Quarzspektrographen aufgenommene Absorptionsspektrum wird mit einem Eisenspektrum verglichen. Unter den flüssigen, Chlor enthaltenden Lösungsmitteln lassen sich Trichloräthylen und Perchloräthylen gut im UV analysieren, worüber Tabellen Aufschluß geben; auch Chlorderivate von Benzin und Naphthalin besitzen günstige Banden im UV. Von größerer Wichtigkeit ist jedoch die Absorption im IR. Leider sind die hierfür nötigen Apparate teuer und empfindlich. Die Apparatur enthält eine geeignete Lichtquelle, z. B. das Nernst-Stäbchen, Analysenküvette, das Spektrometer, über dessen Spektrum eine Thermozelle durch einen

[1] Analytic. Chemistry **22**, 768 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 690 (1950).
[3] Bull. Soc. Chim. France **31**, 858 (1949).

Motor geführt wird (Wellenlängenbereich ca. 0,8—2,2 μ); ein Registrier-Galvanometer zeichnet die Absorptionskurve auf, wobei gleichzeitig durch die Motorumdrehungen Wellenlängenmarken registriert werden. Als Beispiele sind die Absorptionskurven von Dichloräthan, Trichloräthylen und Tetrachloräthan wiedergegeben. Aus der Absorptionskurve und der Kurve der leeren Küvette ergibt sich die prozentuale Absorption mit einem durchschnittlichen Fehler von 10%. Außer Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen lassen sich alle flüssigen Chlorderivate auf Grund ihrer Absorptionsspektren im nahen IR gut bestimmen. Die Genauigkeit der quantitativen Analyse ist begrenzt durch die Schärfe der Bandenköpfe. Mischungen sind analysierbar, soweit sich ihre Banden nicht überdecken, was an Hand einer Tabelle für eine Mischung von Toluol und Trichloräthylen gezeigt wird. In einer Figur sind für 10 Lösungsmittel die Absorptionswerte verschiedener Wellenlängen wiedergegeben. Endlich wird die Verwendung eines Spektrometers für das sichtbare Gebiet zu Absorptionsspektren im nahen IR empfohlen, wobei sich einige Vereinfachungen ergeben.

Zur Unterscheidung der Kohlenhydrate eignen sich nach L. P. Kuhn[1] sehr gut die Absorptionskurven im Infrarot. In der vorliegenden Arbeit ist eine Sammlung von Absorptionskurven wiedergegeben, welche als Vergleichskurven dienen sollen. Es wurden 79 Kohlenhydrate, nämlich eine Anzahl Zucker und ihre Derivate und Cellulosederivate aufgenommen. Die Substanzen wurden entweder auf ein Silberchloridfenster aufgedampft oder pulverisiert mit Mineralöl zwischen Steinsalz- und Silberchloridplatten eingeschlossen. Die Abs.-Banden des Öls bei 3,5 und 7 μ stören hierbei die den Chemiker interessierende Gegend von 2,2 und 6 μ nicht. Von den mit Spektrometer und Registrierphotometer gewonnenen Kurven wird nun im einzelnen die Zusammengehörigkeit und Abhängigkeit von Abs.-Banden bzw. Frequenzen und Molekülgruppen besprochen. Auch zur quantitativen Analyse ist die Infrarotspektroskopie unter Verwendung des Beerschen Gesetzes brauchbar: $\log \frac{I_0}{I} = k\,c\,d$, wobei k den Extinktionsfaktor, c die Konzentration, und d die Schichtdicke bedeuten. Die Schwierigkeit einer genügend genauen Schichtdickenmessung wird umgangen, wenn das Beersche Gesetz für das Verhältnis der OH- und CH-Bande angeschrieben wird: $\frac{\log \left(I_0/I\right)_{OH}}{\log \left(I_0/I\right)_{CH}}$ wobei d herausfällt. Die Resultate hierfür sind in einer Tabelle aus 8 Kohlenhydraten zusammengestellt.

R. Poetzelberger.

Die *infrarote Bestimmung von Aspirin, Phenacetin und Coffein* ist von W. H. Washburn und E. O. Krueger[2] entwickelt worden, nachdem Versuche, durch Bestimmung der UV-Absorption zum Ziele zu gelangen, fehlschlugen. Für die Bestimmungen wurde ein automatisch registrierendes Ultrarotspektrometer verwendet. Der Vergleich der reinen Absorptionskurven der reinen Lösungen der 3 Komponenten zeigte, daß das Aspirin eine starke Bande bei 9,27 μ, Phenacetin bei 8,99 μ und Coffein bei 10,26 μ besitzt, wobei jeweils die andern Komponenten an diesen Stellen nur eine geringere, aber nicht zu vernachlässigende Absorption aufweisen.

20 Tabletten werden feinst gepulvert. Die einer einzigen Tablette entsprechende Menge an Pulver wird in einem 250 ml-Scheidetrichter in 50 ml Wasser suspendiert und mit 6 Portionen Chloroform (25, 20, 20, 20, 15 ml) extrahiert. Die Extrakte werden durch einen Wattepfropfen in ein Kölbchen filtriert. Das Lösungsmittel

[1] Analytic. Chemistry **22**, 276 (1950).

[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. Scient. Edit. **38**, 623 (1950).

wird auf dem Wasserbad mit Hilfe eines Stickstoffstromes abgedampft. Der krystalline und völlig trockene Rückstand wird in genau 20 ml Chloroform gelöst und die Absorption gegen das reine Lösungsmittel bei 8,99, 9,27 und 10,26 μ gemessen. Der Anteil an den einzelnen Komponenten wird dann an Hand der im Original angegebenen Absorptions-Konzentrationsdiagramme in erster Annäherung ermittelt. Diese Werte sind noch zu hoch, da ja die Absorption der andern Komponenten an diesen Stellen noch berücksichtigt werden muß. Ein zweites Näherungsverfahren, das die Absorption der andern Bestandteile zu erfassen versucht, liefert genauere Werte. L. Acker.

Das Infrarot-Absorptionsspektrum von γ-Hexachlorcyclohexan hat H. L. Cupples[1] zwischen 2 und 15 μ aufgenommen. Danach ist bei 2,4 μ ein schwaches Absorptionsband vorhanden. Im Bereich von 6 μ stellte der Verfasser in Übereinstimmung mit K. C. Kauer, R. B. Du Vall und F. N. Alquist[2] vollständige Durchlässigkeit fest, während nach L. W. Daasch[3] hier ein schwaches Absorptionsband liegen soll. Abweichend von Daasch beobachtete der Verfasser ferner ein verhältnismäßig starkes Absorptionsband bei 14,96 μ.

Nach G. Pirlot[4] eignet sich das von ihm[5] entwickelte Verfahren der „kompensierten Extinktionen" zur Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan im Gemisch mit seinen Isomeren. A. Kurtenacker.

Ein selbstregistrierendes Raman-Spektrometer beschreiben J. J. Heigl, B. F. Dudenbostel jr., J. F. Black und J. A. Wilson[6]. Der Ramaneffekt eignet sich gut zur Analyse von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Mit der hier beschriebenen Methode wird eine Reproduzierbarkeit mit weniger als 1% Fehler erreicht; sie ist somit jeder anderen spektralanalytischen Methode überlegen. Die geringe Lichtstärke der Ramanlinien erfordert ein höchstempfindliches photoelektrisches Verfahren. Die Erregung der Linien erfolgt durch eine spiralig um das Probenrohr (und Kühlmantel) gewundene Hg-Dampfröhre; der Kühlmantel wird von einer $NaNO_2$-Lösung durchströmt, die zugleich als Kühl- und Filterflüssigkeit dient. Als Erregerlinie wird Hg 4358 Å verwendet. In der Längsachse des Probenrohrs tritt die Ramanstrahlung aus und wird über ein Umlenkprisma in einen Monochromator geleitet, dessen Prismen durch Motorantrieb langsam gedreht werden, so daß das ganze Ramanspektrum im Laufe von 50 min über den Austrittsspalt wandert. Der austretende Lichtstrahl trifft auf einen lichtelektrischen 10stufigen Spannungsvervielfacher, dessen elektrische Impulse über ein umfangreiches Verstärkersystem zum Registriergerät führen. Ein Schaltplan gibt hierüber Aufschluß; es kann auch ohne Vervielfacher mit nur-elektr. Verstärkung gearbeitet werden. Das Registriergerät zeichnet 2 Kurven mit einem Empfindlichkeitsverhältnis von 1 : 3 auf. Als Beispiel ist die Kurve des Ramanspektrums für *Toluol* wiedergegeben. Der Untergrund beträgt weniger als 1% des max. Ausschlags. Eine begrenzte Anzahl von Kohlenwasserstoffen eignet sich unter Verwendung von Eichmischungen zur quantitativen Analyse. R. Poetzelberger.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 630 (1949).

[2] Ing. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947).

[3] Analytic. Chemistry **19**, 779 (1947); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949). (Die Wellenlängeneinheiten sind in dem Referat irrtümlich als mμ statt als μ angegeben.)

[4] Bull. Soc. chim. Belg. **59**, 5 (1950).

[5] Pirlot, G.: Bull. Soc. chim. Belg. **58**, 28 (1949). — Duvckaerts, G., u. G. Pirlot: Bull. Soc. chim. Belg. **58**, 48 (1949), vgl. diese Z. **132**, 361 (1951).

[6] Analytic. Chemistry **22**, 154 (1950).

Für die quantitative spektrographische Raman-Analyse untersuchen G. Duyckaerts und G. Michel[1] die Anwendung der Methode der photometrischen Breite der Spektrallinien von W. Gerlach und W. Rollwagen[2].

Die mit binären Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan und Paraxylol-Orthoxylol erhaltenen Resultate zeigen, daß diese Methode schnellere und etwas genauere Ergebnisse liefert als die, die durch Vergleichung der Intensitäten erhalten werden. Mit der Methode der photometrischen Breite erhält man Resultate, die innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Expositionsdauer sind. Allerdings verringert die Anwesenheit einer intensiven kontinuierlichen Basisgröße die Genauigkeit der Resultate beträchtlich. Hingegen erfordert die Methode der Strahlenintensitäten, bei der dieser Nachteil zu eliminieren ist, eine Standardisation der Empfindlichkeit der photographischen Platte nicht nur bei normaler Exposition sondern auch bei Unterexposition. R. Lang.

Die Frage der Anwendbarkeit von Mikrowellen und ihrer Spektren in der chemischen Analyse wird von B. P. Dailey[3] erörtert. Unter diesen Mikrowellen sind solche des ultraroten μ- bis Millimetergebietes verstanden, deren Absorptionsspektren im wesentlichen durch Daten der Molekularrotation bedingt werden, die daher bislang fast nur zur Erforschung der innermolekularen Strukturen herangezogen wurden; in ihrer *analytischen* Anwendung stellt diese Technik noch völliges Neuland dar. Ohne auf die physikalisch-energetischen Grundlagen des Gebietes (die in der Originalarbeit näher skizziert sind) einzugehen, sei hier kurz wiedergegeben, welche praktischen Möglichkeiten sich nach Meinung des Verfassers aus der Eigenart der Methode speziell für den Analytiker ergeben könnten: Mikrowellen-Rotationsspektren werden als Absorptionsspektren, und zwar an *gasförmigen* Proben, aufgenommen; sie sind von höchster Empfindlichkeit und Selektivität gegenüber den verschiedenartigsten Verbindungen, sofern diese nur mit einem (minimalen) Dampfdruck von 10^{-4} mm und in einer Mindestmenge von 10^{-8} Mol vorliegen. Die durchweg sehr scharfen Linien entsprechen dem Molekül *als Ganzem*, nicht, wie bei Schwingungsspektren, bestimmten Atomgruppen des Moleküls. Der erfaßbare Wellenbereich hat Raum für nicht weniger als 5 Millionen sich gegenseitig nicht störender Absorptionslinien und es müßte, wenn auch noch nicht mit den heutigen Geräten, so doch im Prinzip möglich sein, in weniger als 1 μg Substanz mindestens 1000 verschiedene organische Molekülarten auch komplizierterer Natur, und zwar *zerstörungsfrei*, zu identifizieren. *Quantitative Bestimmungen* durch Messung der Absorptionskoeffizienten begegnen z. Z. noch Schwierigkeiten, diese dürften aber nach Ansicht des Verfassers zu überwinden sein. Den hier aufgezählten bestechenden Leistungen des Verfahrens stehen allerdings auch ernste Einschränkungen gegenüber. Eine solche ist vor allem die Unmöglichkeit einer Anwendung auf feste, flüssige und solche gasförmigen Stoffe, deren Dampfdruck über 1 mm beträgt, ferner auf Stoffe von sehr kleinem oder auch besonders großem Molekül, endlich auch überhaupt auf Moleküle ohne permanenten Dipolcharakter. Eine nicht zu unterschätzende *technische* Schwierigkeit liegt in der Konstruktion der erforderlichen Absorptionsküvetten, deren Material bestimmten — dabei recht ungewöhnlichen — Anforderungen genügen muß. Trotz dieser Grenzen und Erschwernisse glaubt der Verfasser, in nicht allzu ferner Zeit mit der Einführung der Mikrowellenmethodik in die moderne Analyse rechnen zu können. R. Klockmann.

---

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 750 (1948).

[2] Naturwissenschaften **25**, 570 (1937).

[3] Analytic. Chemistry **21**, 540 (1949).

Messungen der Röntgenstrahlen-Absorption benutzten P. D. Zemany, E. H. Winslow, G. S. Poellmitz und H. A. Liebhafsky[1] sowohl zur Identifizierung reiner Verbindungen als auch quantitativ zu Gehaltsbestimmungen (Tetraäthylblei in Gasolin; Schwefel in Rohöl). Der Kernpunkt des hier beschriebenen Verfahrens liegt, zum Unterschied von einer früher angegebenen Technik[2], in der Anwendung eines geeigneten Absorptionsstandards, also in der Ausbildung des Verfahrens als *Vergleichsmethode*. Die bei der früheren Direktmessung störenden Fehlerquellen, vor allem Schwankungen der Spannung und der effektiven Wellenlänge der Röntgenstrahlung, werden durch schnelle Umschaltungsmöglichkeit von der Probe auf den Vergleich weitgehend vermindert. Zur Skizzierung der analytischen Möglichkeiten mögen die folgenden Beispiele dienen: 1. 4,2 g einer Probe in 40 g Benzol konnten eindeutig als reines $C_3F_3Cl_3$ identifiziert werden. Bei einer anderen, als *analysenrein* bekannten Probe konnte mit Sicherheit zwischen den möglichen Bruttoformeln $C_{14}H_{10}Cl_4$ und $C_{14}H_{10}OCl_2$ unterschieden werden; 2. der Gehalt von 14 Gasolinproben an Tetraäthylblei ließ sich durchweg auf weniger als $\pm$ 1% ermitteln; 3. 0.01 bis 2,1$_8$ % S im Rohöl wurde mit etwa derselben Genauigkeit bestimmt. Einzelheiten der experimentellen Bedingungen, verbleibender Fehlerquellen und der Auswertung dürften nur für einen begrenzten Interessentenkreis von Bedeutung sein; es darf daher auf das Original verwiesen werden.

R. Klockmann.

Quantitative Analysen durch Röntgenstrahl-Fluorescenz an den Systemen Hafnium-Zirkon und Tantal-Niobium beschreiben L. S. Birks und E. J. Brooks[3]. Hierbei werden Eichkurven der relativen Intensitäten von Linien der betreffenden Elemente in Abhängigkeit von der Konzentration, die mit synthetisierten Standardpräparaten aufgenommen wurden, aufgestellt. Die Intensität der Röntgen-Fluorescenzstrahlung wird mit einem Geiger-Zähler gemessen. Der wahrscheinliche Fehler der Tantal-Bestimmung betrug 0,02 oder 4% des jeweiligen Gehalts.

J. van Calker.

Über die wichtigsten Typen von Instrumenten zur Messung der Radioaktivität berichtet C. J. Borkowski[4]. Die Messung der Radioaktivität beruht auf der Messung der Ionisation, die durch die ausgeschleuderten Teilchen in Gasen hervorgerufen wird. Die Dichte der Ionisation entlang des Wegs des geladenen Teilchens hängt von seiner Geschwindigkeit, seiner Ladung und von der Art und dem Druck des Füllgases des Detektors ab. Ein 0,5 M.E.V. β-Teilchen erzeugt in Luft bei Atmosphärendruck rund 60 Ionenpaare pro cm bei 1 m Reichweite. Ein 5 M.E.V. α-Teilchen erzeugt unter gleichen Bedingungen 25000 Ionenpaare bei nur 3,5 cm Reichweite. Man kann daher den Nachweis eines α-Teilchens mit einer relativ kleinen Kammer ohne Gasverstärkung erbringen. β- und γ-Strahlung können entweder mit Impulszählern gemessen werden, bei denen die einzelnen ionisierenden Teilchen als Einzelausschläge gezählt werden (Geiger-Müller-Zähler, Proportionalitätszähler), oder man mißt die durch β- oder γ-Strahlung hervorgerufene Gesamtionisation in einer Ionisationskammer in einem gegebenen Zeitabschnitt mit einem Elektrometer.

Geiger-Müller-Zähler. Am meisten verwendet werden Glimmerfensterrohre mit dünnen 1—5 mg Fenstern auf das cm², die die Zählung weicher Strahlen gestatten. Füllung der Rohre z. B. mit 90% Argon und 10% Äthylalkohol unter 10 cm

[1] Analytic. Chemistry **21**, 493 (1949).

[2] Liebhafsky, H. A., E. H. Winslow u. Mitarb.: Analytic. Chemistry **19**, 861, 866 (1947).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1017 (1950).

[4] Analytic. Chemistry **21**, 348 (1949).

Quecksilberdruck. Der Zähldraht ist meist aus Wolfram oder Kovar. Ferner gibt es dünne Glasrohre, die innen versilbert sind und in radioaktive Flüssigkeiten eingetaucht werden können. Für γ-Strahlenmessung werden Rohre aus ziemlich dickem Glas verwendet. Man verbessert den Wirkungsgrad eines solchen Zählrohres durch eine Schirmkathode, die mit einem Metall hohen Atomgewichtes überzogen ist, z. B. mit Wismut.

β-Proportionalitätszähler (im Proportionalitätsbereich arbeitend). Der bei Atmosphärendruck arbeitende Zähler wird von Gas durchströmt. In 6 Monaten braucht man 5,4 m^3 Gas (90% Argon, 10% Methan). Die Probe wird durch ein Fenster sofort in den empfindlichen Bereich eingeschoben. Die Zählung kann sofort beginnen. Mit dem Gerät konnten 1000000 Impulse pro min bei einem Koinzidenzverlust von 2% gemessen werden. Ein geeigneter Verstärker ergibt eine gute Charakteristik mit Spannungsplateaus von 200—400 Volt und Steigerungen von weniger als 1% pro 100 Volt. Die Charakteristik ist praktisch konstant. Der gleiche Zähler kann mit niedrigerer Zähldrahtspannung auch für α-Teilchen verwendet werden. Für alle praktischen Zwecke haben gefüllte Proportionalitätszähler eine unbeschränkte Lebensdauer, wenn sie dicht sind. Ein selbstunterdrückendes Geiger-Müller-Zählrohr zeigt schon nach 10^8 Ausschlägen eine Neigung des Plateaus der Charakteristik von mehr als 15% pro 100 Volt.

Der Verfasser beschreibt eine Ionisationskammer, die bei 40 Atü arbeitet. Ihr Nullstrom ist rund 10^{-13} Ampere.

Das unter dem Einfluß radioaktiver Strahlen von manchen organischen und anorganischen Krystallen ausgesandte Fluorescenzlicht, das nach H. Kallmann[1] photoelektrisch gemessen werden kann, eröffnet ein neues Feld für die Strahlenmessung. Bei γ-Strahlindikatoren ist der Wirkungsgrad 50—100mal größer als beim Geiger-Müller-Zähler, so daß hier die Anwendung der Fluorescenzlicht-Methode günstig erscheint. R. Lang.

Über radiochemische Aktivitätsanalyse berichtet zusammenfassend D. N. Hume[2]. Die radiochemische Aktivitätsanalyse umfaßt die Identifizierung und Bestimmung der Elemente oder Verbindungen, auf die die Radioaktivität von Gemischen zurückzuführen ist. Wie bei gewöhnlichen Analysen gibt es qualitative und quantitative Bestimmungen. Die radiochemische Aktivitätsanalyse dient hauptsächlich zur Bestimmung der Bestandteile künstlicher und natürlicher radioaktiver Produkte. Man kann zur Analyse die α-, β- oder γ-Aktivität benutzen. Die allgemeinen Prinzipien bleiben dabei gleich, ausgenommen die physikalische Aktivitätsmessung.

Qualitative Aktivitätsmessung. Vermutet man nur ein einzelnes Isotop, so kann es oft durch Messung seiner Zerfallscharakteristiken erkannt werden. Bei α-Strahlern bestimmt man die Reichweite oder die Energie der Teilchen in einer Ionisationskammer. Energiecharakteristiken der β-Strahler erhält man durch Auftragen des Logarithmus der Zählgeschwindigkeit gegen die Dicke von absorbierendem Aluminium (in mg/cm^2). An Hand der erhaltenen Kurven kann schon oft das strahlende Element erkannt werden. Zahlenwerte für die maximale β-Energie können aus diesen Absorptionskurven nach N. Feather[3] berechnet werden. Bei Gesamtstrahlern gestattet die Dicke einer Bleischicht, welche die Strahlung um die Hälfte schwächt, eine Abschätzung der Energie. Ein anderes gebräuchliches Charakteristikum ist die Halbwertszeit. Trägt man den Logarithmus der Zählgeschwindigkeit gegen die Zeit auf, so erhält man für ein reines Radioisotop eine Gerade, aus der

[1] Natur und Technik (Juli 1947).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 322 (1949).
[3] Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 599 (1938).

die Halbwertszeit berechnet werden kann. Tabellen der Halbwertszeiten haben H. M. Clarck und J. W. Jones[1] zusammengestellt.

Enthält die Probe zwei oder drei radioaktive Isotope, dann ist die Aluminiumabsorptionskurve aus mehreren Kurven zusammengesetzt. Rein physikalisch ist die Identifizierung der Bestandteile nur bei genügend verschiedenen Halbwertszeiten möglich. Man läßt die kurzlebigen Komponenten zerfallen und bestimmt nun leicht die Halbwertszeit der beständigsten Komponente. Der Beitrag dieser Komponente wird rückberechnet, von der Gesamtmessung abgezogen und die Halbwertszeit der nächst langlebigen Komponente bestimmt usw.

Wenn sich die maximalen β-Energien zweier Komponenten unterscheiden, so kann man aus der Aluminiumabsorptionskurve durch Rückextrapolation die Kurve des stärkeren Strahlers ermitteln, den Betrag von der Totalmessung abziehen und so die Kurve des schwächeren Strahlers ermitteln. Wenn zwei oder höchstens drei bekannte Komponenten vorhanden sind, ist manchmal auch quantitative Bestimmung möglich, z. B. Bestimmung von Ceraktivität in Yttriumspuren, die bei der Uranspaltung auftreten. Man fügt soviel Absorptionsmittel zwischen Zählrohr und Probe, daß nur Cerstrahlung gezählt wird. Durch Vergleich mit der Strahlung einer reinen Cerprobe wird das Cerquantum ermittelt. Bei mehreren Komponenten ist aber meist chemische Trennung nötig.

Quantitative Analyse. Sie umfaßt 1. die Probenahme, 2. die Zugabe eines inaktiven Trägers, 3. die chemische Trennung und Reinigung, 4. die Isolierung des gewünschten Bestandteiles in einer zur Zählung und Bestimmung geeigneten Form, 5. die Zählung und 6. die Berechnung des Resultats.

Probenahme. Wie in der gewöhnlichen Analyse ist es wichtig, eine gute Durchschnittsprobe zu nehmen. Schwierigkeiten bei der Probenahme können entstehen, wenn das Radioelement in Form einer kolloidalen Suspension vorliegt oder trägerfreie Spuren des aktiven Elementes in einer Konzentration von der Größenordnung 10^{-12} Mol vorhanden sind. Bariumspuren z. B. sind in verdünnter Salzsäure stabil, in verdünnter Schwefelsäure aber — obzwar das Löslichkeitsprodukt des Bariumsulfats noch bei weitem nicht erreicht ist — infolge Adsorption an den Gefäßwänden instabil. Für jede analytische Methode und jede Probentype muß die Güte der Probenahme erst experimentell geprüft werden.

Träger. Man fügt eine bekannte Menge eines inaktiven Isotops in der gleichen Verbindungsform zu, in der die aktive Elementspur vorliegt. Auf diese Weise erhalten die in ganz geringer Menge vorhandenen radioaktiven Atome erst normale chemische Reaktionsfähigkeit und werden dadurch zum radioaktiven Indicator. Im allgemeinen trachtet man nicht, den Träger quantitativ wiederzugewinnen, sondern ist mit einem wesentlichen reinen Anteil zufrieden und korrigiert den Verlust. Wenn die ursprüngliche Probe große Mengen des zu bestimmenden Elements bereits enthält, kann die gewöhnliche Trägermethode nicht angewendet werden. Der in Frage stehende Bestandteil muß dann quantitativ isoliert und bestimmt werden. Falls es keine inaktiven Isotopen gibt (Plutonium, Technetium), muß man chemisch ähnliche Stoffe als Träger nehmen oder streng quantitativ trennen.

Chemische Trennungen und Bestimmungen. Man erstrebt radiochemische Reinheit des Indicators und chemische Reinheit des Trägers. Große Schwierigkeiten bereitet oft die Beseitigung radioaktiver Verunreinigungen. Der Versuch entscheidet, wieviel Schritte hierzu nötig sind. Die Messung der Radioaktivität erfolgt zweckmäßig am gleichen Objekt, das der chemischen Bestimmung dient. Man läßt z. B. gravimetrischen Bestimmungen die Messung der Radioaktivität der Wägungsform folgen. Mißt man die Radioaktivität des fraglichen Stoffes im gelösten Zustand,

[1] Nucleonics 2 (5), 25 (1948).

dann bestimmt man den Stoff in Lösung durch volumetrische oder colorimetrische Methoden. Es genügt eine Genauigkeit von ± 2%, da die Radioaktivitätsmessung noch ungenauer ist.

Das Zählen ist oft der ungenaueste Teil der Analyse, besonders bei festen Proben von β-Strahlern. Gewöhnlich benutzt man ein GEIGER-MÜLLER-Zählrohr. Fehlerquellen sind: Statistische Schwankungen der Radioaktivität, Koinzidenzverluste bei schneller Zählgeschwindigkeit, Schwankungen in der Wirksamkeit des Zählrohres[1]. Diese Fehler sind jedoch zu vernachlässigen, wenn man sie mit den Ungenauigkeiten vergleicht, die durch kleine Unterschiede in der physikalischen Form der Probe entstehen können. Ungünstig wirken sich aus: der geometrische Faktor, Absorption in der Luft, am Fenster, am Deckel und an der Probe selbst, ferner Reflexion der nach unten gehenden Strahlung an der Unterlage der Probe und Reflexion durch die Probe selbst. Die Selbststreuung ist das größte Hindernis der Genauigkeit. Der Einfluß der physikalischen Form der Probe wurde von D. W. ENGELKEMEIR und Mitarbeitern[2] und von D. N. HUME und Mitarbeitern[3] untersucht.

Bei der Auswertung der Zählergebnisse sind zu berücksichtigen der Nulleffekt der Zählvorrichtung, ferner die Selbstabsorption der Probe und der Einfluß radioaktiver Tochtersubstanzen. Bei der Endzählung sind auch Verluste, die durch chemische Operationen entstanden sind, in Rechnung zu stellen.

Während des Krieges wurden bei der Durchführung des Plutoniumprojektes zahlreiche Methoden zur Untersuchung der Spaltungsprodukte des Urans entwickelt. Als typisches Beispiel einer solchen radiochemischen Aktivitätsanalyse führt der Verfasser die Bestimmung der Zirkonaktivität in einer Mischung von Spaltungsprodukten an. R. LANG.

Über die Bestimmung natürlich vorkommender radioaktiver Elemente gibt CL. J. RODDEN[4] einen instruktiven und erschöpfenden Überblick. Es werden Verfahren für die Uran- und die Thoriumreihe, und zwar die α-, β- und γ-Strahlenmethoden in ihren verschiedenen Ausführungsformen, ferner die rein chemischen Methoden einschließlich ihrer Trennungsmöglichkeiten und auch, speziell für Uran, spektrophotometrische, colorimetrische und fluorometrische Verfahren behandelt. Die Ausführlichkeit, mit der die wesentlichsten Vorschriften wiedergegeben sind, gestatten ein unmittelbares Nacharbeiten; im übrigen finden sich genaue Hinweise auf nicht weniger als 82 Originalstellen, sowie schematische Abbildungen der hauptsächlich erforderlichen Geräte. — Für *Uran* wie für *Thorium* (in Erzen und Mineralien) wird die *chemische* Bestimmungsmethode als die genaueste bezeichnet. Beide Elemente sollen jedoch in geeigneten Fällen auch *radiochemisch* günstig zu bestimmen sein, so z. B. Uran in Erzen mittels der γ-Strahlung, wobei ein Gehalt von 0,1—60% U_3O_8 — allerdings kein Thorium — vorliegen darf[5]. Bezüglich der zahlreichen Einzelheiten dieser Verfahren, darunter auch über die zweckmäßigsten Arten der Extraktion aus den Mineralien, darf bei dem speziellen Charakter des Themas wohl auf den Originaltext dieses „nucleonics and analytical chemistry symposium" verwiesen werden. R. KLOCKMANN.

[1] Vgl. T. P. KOHMAN: Analytic. Chemistry **21**, 352 (1949).

[2] „National Nuclear Energy Series, Plutonium Project Record", Vol. 9B (publication pending).

[3] „Manual of Radiochemical Determination of Fission Product Activities", Clinton Labs. Rept. CN-2815 (1945); „Plutonium Project Record", Vol. 13C (publication pending).

[4] Analytic. Chemistry **21**, 327 (1949).

[5] POINTE, C. LA: Can. Dept. Mines Resources, No. **1990** (1946).

Massenspektrometrische Analyse. *Zur massenspektrometrischen Bestimmung von Sauerstoff enthaltenden Verbindungen* haben B. W. Thomas und W. D. Seyfried[1] eine Methode des inneren Standards entwickelt. Allen sauerstoffhaltigen Verbindungen wird Benzol als innerer Standard beigefügt. Seine Masse (78) wurde im Spektrum der untersuchten Sauerstoffverbindungen niemals beobachtet. Man kann mit diesem Standard bequem Eichmischungen nach Volumprozenten aus reinen Verbindungen und dem Standard herstellen. Eichdaten für Wasser wurden aus den binären Mischungen Wasser-Alkohol und Alkohol-Benzol erhalten. Man nimmt die Massenspektren des Standards, der Eichmischungen und der Mischungen aus Analysensubstanz und Standard auf. Die Berechnung von n Komponenten ergibt sich aus n Gleichungen von der Form

$$A_{11} X_1 + A_{12} X_2 + A_{13} X_3 + \cdots = M_1 .$$

Hierin bedeuten die A-Werte die Empfindlichkeitskoeffizienten für die Masse I jeder Komponente. Sie sind aus den Eichdaten zu berechnen. Die X-Werte sind die zu bestimmenden Anteile der Komponenten in Vol% und die M-Werte die aus dem Massenspektrum der Mischung zu berechnenden Koeffizienten für die Masse I.

Die verwendeten Spektrometer waren Apparate des Typus Westinghouse, jedoch modifiziert, um die Störungen, die durch Adsorption verursacht werden, zu beseitigen. Die Temperatur des Vakuumsystems konnte durch elektrische Heizung zwischen 130 und 215° gehalten werden. Das Einlaßloch war in einer Goldfolie nahe an der Ionisationskammer angebracht (s. unten). Die Einführung der Probe erfolgte nach R. C. Taylor und W. S. Young[2] durch eine mit Quecksilber bedeckte Scheibe aus gesintertem Glas.

Untersucht wurden Mischungen aus aliphatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern, Äthern, Acetalen und Wasser. Die Anzahl der Kohlenstoffatome der Stammsubstanzen betrug höchstens 4. Die Genauigkeit betrug bei Gemengen aus höchstens 6 Komponenten $\pm$ 1 Vol% der Mischung, bei Gemengen bis zu 11 Komponenten $\pm$ 2 Vol%. Eine Analyse ist in 2—3 Std ausführbar und erfordert nur einige Tropfen der Analysensubstanz.

Nach A. P. Gifford, S. M. Rock u. D. J. Comaford[3] liegt die Hauptfehlerquelle bei der *Analyse der Gemische von Alkoholen und anderen Sauerstoff enthaltenden Verbindungen* mit Hilfe des Massenspektrometers in der starken Sorptionstendenz dieser Stoffe. Infolge des Haftens der Analysensubstanz an den Wänden der Apparatur ist diese für die nachfolgenden Analysen verseucht. Die Hauptstörung liegt in der Zone zwischen dem Einlaßloch und der Ionisationskammer. Um die Sorption auf einem Minimum zu halten, ersetzte man die Glasöffnung durch eine Goldfolie von 0,03 mm Dicke, die man durch Nadelstiche mit 2 Öffnungen von 0,043 mm Durchmesser versehen hatte. Die Auspumpzeit wurde auf 8 min (5 min bei Kohlenwasserstoffen) verlängert. Die Apparatur wurde sodann mit der zu analysierenden Probe ausgespült, indem man diese 2 min lang durchströmen ließ, dann 1 min lang auspumpte und schließlich wieder einführte. Die flüssige Probe wird mittels einer Mikropipette durch eine mit Quecksilber bedeckte Scheibe aus gesintertem Glas nach R. C. Taylor und W. S. Young[2] eingeführt. Unter den gegebenen Vorsichtsmaßnahmen und Veränderungen am Instrument lassen sich Analysen folgender Mischungen mit befriedigender Genauigkeit ausführen, wie zahlreiche Beleganalysen beweisen: 1. Gemenge von Methanol, Äthanol und Methyläthylketon. 2. Mischungen von Methanol,

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1022 (1949).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 811 (1945).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1026 (1949).

Äthanol, n-Propanol und Isopropanol. 3. Mischungen von n-, sek.-, tert.-Butanol, Isobutanol und Wasser. 4. Mischungen von Äthanol, Aceton, Propionaldehyd, Isopropyläther und Wasser. 5. Mischungen von Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, Butyraldehyd und Methyläthylketon. 6. Mit Wasser stark verdünnte Proben (H_2O-Gehalt über 99%) von Äthanol, n-Butanol und Aceton. Die Abweichungen bei den einzelnen Analysen betragen für die einzelnen Komponenten Bruchteile von 1% der Gesamtprobe. R. Lang.

Ein einfaches Fluorometer beschreibt C. E. Wheelock[1]. Die Ultraviolettquelle ist bis auf den Strahlendurchlaß von einem Kühlmantel umgeben. Die Kühlung ermöglicht näheres Heranbringen der Lampe an die Zelle mit der Probe, ohne daß dies Verdampfungsverluste zur Folge hätte. Die Photozelle ist in einem Ringfilter angeordnet, das aus zwei Pyrexglasröhren besteht, die ineinander geschmolzen sind. Es ist mit 2%iger Natriumnitritlösung gefüllt, die Ultraviolettstrahlen absorbiert. Als fluorescierende Standard-Vergleichslösung dient eine Lösung von 3 g 4-Methyl-7-oxycumarin in 1 l Äthanol unter Stickstoff. R. Lang.

Über die Differentialanalyse mit einem Spektralphotometer berichten R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla[2] in Fortsetzung früherer Untersuchungen[3]. Während bei der gewöhnlichen Colorimetrie die größte Genauigkeit bei einer Extinktion von 0,4343 erzielt wird, wächst die Genauigkeit der differential-colorimetrischen Messung einerseits mit zunehmender Konzentration bzw. Extinktion der Meß- und Vergleichslösung, andererseits aber auch mit abnehmender Skalenablesung, d. h. die Genauigkeit ist am größten, wenn die Extinktion der Meßlösung gleich der Extinktion der Vergleichslösung ist. Der Vergrößerung der Konzentration, die durch Verbreiterung der üblichen Spaltweite ermöglicht wird, sind Grenzen gesetzt, da das bei maximaler Spaltöffnung erhaltene verstärkte Licht von der Wellenlänge abhängig ist. Ferner treten durch zu hohe Farbkonzentration, zu große Bandbreite des Lichtes und durch Streulicht Abweichungen vom Beerschen Gesetz ein. Unter Zugrundelegung mehrerer vereinfachender Annahmen (lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration, unabhängig von der Vergrößerung der Spaltweite; Vergleich der Genauigkeit bei einer Extinktion von 0,4343; von der Konzentration unabhängige Reproduzierbarkeit der Extinktionsablesung) wird der Genauigkeitszuwachs, der sich durch die Diff.-Colometrie im Vergleich zur normalen Colorimetrie ergibt, nach zwei Gleichungen berechnet:

$$\text{a)}\ \frac{\text{Genauigkeit d. Differentialmethode}}{\text{maxim. Genauigk. d. normal. Methode}} = \frac{A_s \text{ d. Diff. Nullösg.} + 0{,}434}{0{,}434}$$

$$\text{b)}\ \frac{\text{maxim. Genauigk. d Diff. Methode}}{\text{maxim. Genauigk. d. normal. Methode}} = \frac{A_s \text{ d. Diff. Lösung} \times 2{,}7}{0{,}434}.$$

(Gleichung b) gilt für den Grenzfall: Extinktion der Meßlösung = Extinktion der Vergleichslösung.) Hierbei werden die A_s-Werte

$$\left(A_s = \log \frac{\text{Durchlässigkeit d. Lösungsmittels}}{\text{Durchlässigkeit der Lösung}}\right)$$

z. T. aus den Spaltbreiten angenähert rechnerisch ermittelt. In dem Spektralbereich von 350–870 mμ beträgt der Genauigkeitszuwachs für einen Skalenwert

[1] J. chem. Educat. **27**, 9 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 160 (1950).

[3] Bastian, R.: Analytic. Chemistry **21**, 972 (1949); vgl. diese Z. **130**, 432 (1949/1950); vgl. auch Ayres, G. H.: Analytic. Chemistry **21**, 652 (1949); vgl. diese Z. **131**, 358 (1950).

von 0,434 und eine Extinktion der Vergleichslösung 2 etwa 5—6, für den Skalenwert 0 bei gleicher Extinktion etwa 12—16. Nimmt man eine Reproduzierbarkeit von ± 0,2% der Durchlässigkeit an, würden diese Erhöhungen der Genauigkeit Konzentrationsfehlern von 0,03—0,11% entsprechen. Nach der ultravioletten und etwas weniger nach der ultraroten Seite des Spektrums hin fällt die Genauigkeit stark ab. — Die Reproduzierbarkeit der Skalenablesung wurde experimentell geprüft. Es ergaben sich im Mittel Abweichungen von 0,001—0,002, womit die obige Annahme einer Reproduzierbarkeit von 0,2% der Durchlässigkeit bestätigt wurde. — Die obigen Berechnungen wurden durch sehr sorgfältige Messungen an Kaliumbichromat- und -permanganatlösungen, bei denen besonderes Gewicht auf die Herstellung der Eichkurven gelegt wurde, nachgeprüft. Im ersten Fall war der gefundene Konzentrationsfehler kleiner, im zweiten Fall etwas größer als der berechnete. Die Konzentration wurde bei diesen Versuchen durch Einwiegen von etwa 7—10 g 0,1 n Lösung und Verdünnen auf 200 ml festgestellt. — Als Hauptanwendungsgebiet der Methode wird die Analyse „reiner" Metalle oder solcher Legierungen empfohlen, deren Grundmetall nahe an einen Gehalt von 100% herankommt. A. Mesech.

Ein photoelektrisches Colorimeter für mikroanalytische Zwecke beschreiben Gordon H. Ellis und C. Stafford Brandt[1]. Der Vorzug seines Aufbaues besteht darin, daß es zum Unterschied von anderen ähnlichen Geräten, die 2 ml Flüssigkeit bei einem Absorptionsweg von 1 cm erfordern, Bestimmungen mit nur 0,4 ml und einem Absorptionsweg von 10 cm gestattet. Solche Erfordernisse treten bei der Ermittlung der Co- und Cu-Konzentration in pflanzlichen und tierischen Geweben auf. Das Gerät ist natürlich auch sonst benutzbar. — Nebst einer allgemeinen Schilderung des Gerätes werden an Hand von Schaltungsskizzen die Verstärker erläutert. H. Freytag.

Ein selbstregistrierendes Differential-Refraktometer wird von D. Zaukelies und A. A. Frost[2] beschrieben. Das hochempfindliche Gerät soll der laufenden Kontrolle von sich stetig ändernden Gemischen, vor allem in der Chromatographie und bei Destillationsvorgängen, dienen. Es beruht im Prinzip auf der unterschiedlichen Ablenkung eines Lichtstrahles durch die Lösung gegenüber seinem Verlauf in reinem Lösungsmittel. Hierdurch werden die beiden Kathoden einer Doppelkathoden-Photozelle mehr oder weniger unsymmetrisch getroffen, wobei Ströme wechselnder Stärke resultieren, die nun noch ihrerseits mittels einer Doppeltriodenschaltung zur Betätigung des Registriergeräts verstärkt werden. Aufspaltung des Meßstrahles und Einbau von Prismen, wie dies bei einem früheren Gerät von S. Claesson[3] erforderlich war (als dessen Verbesserung die vorliegende Konstruktion zu betrachten ist), erübrigen sich hier, und zwar durch die Anwendung der zweikathodigen Photozelle. Die erreichbare Empfindlichkeit liegt in der Größenordnung interferometrischer Verfahren; erkennbar sind noch Änderungen des Brechungsindex von $2 \cdot 10^{-6}$. Konstruktive Einzelheiten mit allen zum Aufbau erforderlichen Daten sind dem bebilderten Original zu entnehmen. R. Klockmann.

Polarographie. *Ein Gerät speziell für großserienmäßige Polarographie* haben C. H. R. Gentry und D. Newson[4] entwickelt. Im Gegensatz zur gewohnten Methodik wird hier zur größtmöglichen Zeitersparnis auf eine Aufnahme des Gesamt-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1546 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 743 (1949).
[3] Arkiv Kemi Mineral. Geol., **23 A**, No. 1, 1 (1946).
[4] Metallurgia, (Manchr.) **41**, 107 (1949).

Polarogramms verzichtet. Statt dessen wird aus nur 2 Meßpunkten, und zwar *kurz vor* und *kurz nach* dem jeweils maßgeblichen Halbwellenpotential der Betrag des Diffusionsstromes als Differenz jener Meßpunkte *direkt* abgelesen. Die Lage des einzustellenden Halbwellenpotentials und die Form der polarographischen Kurve, insbesondere deren Neigungswinkel vor und nach der betreffenden „Welle", werden für jedes zur Messung gelangende Element einem nur einmal zu bestimmenden Orientierungs-Polarogramm entnommen. Wird aus diesem ein paralleler Verlauf der Kurvenäste vor und nach dem Kurvensprung erkennbar (Abb. 1a), so genügt bei allen späteren Messungen des gleichen Stoffes, wie oben ausgeführt,

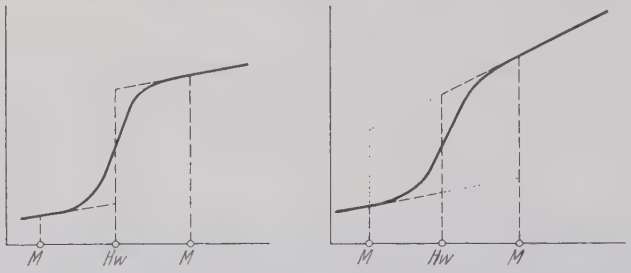


Abb. 1. a) Paralleler, b) nichtparalleler Typ eines Polarogramms. *Hw* = Halbwellenpotential, *M* = Meßpunkte.

die Bestimmung zweier, die Welle einschließender Nachbarpunkte. Zur Ausschaltung der durch das Tropfenwachstum bedingten Oszillationen erfolgt die Ablesung einheitlich unmittelbar vor dem Abreißen, also im Punkt des Tropfenmaximums. *Unterschiedliche Neigungswinkel*, also ein *nicht paralleler* Verlauf der Kurvenäste (Abb. 1b), können im Ablese-Resultat durch eine sinnreiche Besonderheit der Schaltung („tangent slope control") rein *apparativ-mechanisch* unter Verzicht auf jede zeichnerische Konstruktion, berücksichtigt und abgeglichen werden. Demgemäß liegt das Wesentliche der in dieser Arbeit mitgeteilten Neuerung im Schaltungsplan, der, beiläufig gesagt — außer der Verwendung einer Kathodenstrahlröhre — nicht weniger als 15 verschiedene Widerstände (einschließlich Potentiometer) zwischen 5 und 200000 Ohm, darunter einzelne von hoher Eichgenauigkeit, vorsieht. Hinsichtlich der Schaltskizze und der genauen Dimensionierung sei auf das Original verwiesen. Als Anwendungsgebiete nennen die Verfasser z. B. die Bestimmungen von: Blei bzw. Nickel in Stählen, Blei in Messing, Cadmium in Kupfer, Cadmium, Zink und Wismut in Silberlot, Metallen in Galvanobädern. Die Reproduzierbarkeit bei Doppelbestimmungen wird (ohne nähere Zahlenbelege) mit „1 : 300" angegeben.

R. Klockmann.

Ein verbesserter Kathodenstrahl-Polarograph wurde von F. C. Snowden und H. T. Page[1] entwickelt. Entgegen der Anordnung nach Heyrovsky[2] mit der strömenden Quecksilberelektrode wird eine Tropfelektrode benutzt, der durch einen auf den Tropfenfall abgestimmten Kippspannungsgenerator eine von + 0,50 bis — 2,50 Volt stetig veränderliche Spannung zugeführt werden kann. Gegenüber einer ähnlichen von Randles[3] beschriebenen Anordnung besitzt diese den Vorteil wesentlich weiteren Spannungsumfangs, so daß hiermit auch organische Stoffe polarographiert werden können.

[1] Analytic Chemistry **22**, 969 (1950).
[2] Heyrovsky und Foretj, Z. physik. Chem. **193**, 77 (1943).
[3] Randles, Trans. Faraday Soc. **44**, 327, 332 (1948).

Die sehr sorgfältig durchkonstruierte Apparatur ist in allen ihren Funktionen sehr eingehend beschrieben, vor allem natürlich so weit es die Synchronisierung der Kippspannung auf den Tropfenfall betrifft, was durch ein geeignet konstruiertes Verzögerungsrelais als Steuerung erreicht wird. Der Maximalwert der Kippspannung wird durch ein Relais begrenzt, der Rücklaufstrahl wird durch eine Strahlensperre automatisch gelöscht.

An Stelle der üblichen Wellen zeigen die mit dieser Apparatur aufgenommenen Polarogramme Spitzen (Maxima), die an der Stelle der Reduktionspotentiale liegen. Durch elektrische Integration kann das vertraute Kurvenbild mit Stufen ebenfalls sichtbar gemacht werden. Dies bietet jedoch keine Vorteile. Untersuchungen an über 15 Metallen in verschiedenen Leitsalzlösungen ergaben, daß die Halbstufenpotentiale — aus der Lage der Spitzen bestimmt — innerhalb $\pm$ 1 bis 1,5% genau beobachtet wurden, und daß darüber hinaus eine qualitative Bestimmung auch dann möglich ist, wenn die Reduktionspotentiale nur 0,1 V auseinander liegen.

An Pb, Co, Cd und Zn wurde gezeigt, daß der quantitative Nachweis bis zu 10^{-3} molarer Konzentration aus der Spitzenhöhe auf $\pm$ 4% gelingt. Liegen die Potentiale 0,5 V auseinander, so ist im allgemeinen ein Ion neben dem 10fachen Überschuß eines zweiten quantitativ bestimmbar. Bei 0,25 V Abstand darf der Überschuß nur 5fach, bei 0,1 V Abstand nur 2fach sein.

Die Fehlergrenze läßt sich auf $\pm$ 2% herabdrücken, wenn nach Randles[1] der in der Schaltordnung zur Zelle in Serie liegende Widerstand solange variiert wird, bis eine ganz bestimmte vorher festgelegte Spitzenhöhe erscheint. Die Konzentration ist nämlich diesem Widerstand streng proportional, der Widerstand aber ist zuverlässiger meßbar als die Spitzenhöhe im Oscillogramm. Im übrigen begrenzt der Leuchtfleckdurchmesser die Nachweisempfindlichkeit.

Ein besonders weites und wertvolles Anwendungsgebiet erschließt der Kathodenstrahl-Polarograph im Hinblick auf die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten in der organischen Chemie. Immer wenn irgendeiner der Reaktionsteilnehmer oder ein Zwischenprodukt polarographisch reduzierbar ist, kann der Reaktionsverlauf direkt sichtbar gemacht werden. So wurden relativ schnell ablaufende lichtempfindliche Reaktionen, die thermische Zersetzung von Diazokörpern, Diazotierungen und die γ-Ketobutanolbildung aus Formaldehyd und Aceton in alkalischer Lösung untersucht und die Reaktionsordnungen dieser Umsetzungen bestimmt.

Polarographische Meßzellen mit eingeschmolzenen Tropfcapillaren wurden von G. S. Smith[2] gebaut und stellen einen Teil eines englischen Patents dar[3]. Es wurden zwei Typen entwickelt, in denen sämtliche für eine Analyse notwendigen Operationen, wie z. B. Reinigen der Apparatur, Füllen mit Meßlösung, Verbindung mit einer fest eingebauten Kalomel-Bezugselektrode, Steuerung des Quecksilber-Zu- und Ablaufs, Abnahme von Quecksilbertropfen zur Wägung, Belüften mit inertem Gas u. ä. m. ohne Abbau der Zelle möglich sind. Eine der beiden Typen ist für die Verwendung in einem Thermostaten geeignet.

Die Apparate sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Die Handhabung des Apparates Abb. 1 ist folgende: Zunächst wird J durch T_4 mit 3,5 n KCl-Lösung aus N vorgespült. Sodann wird Hg aus E in A und G bis in H hineingedrückt, H aber wieder über T_3 und T_4 geleert. H wird nunmehr bis T_4 mit Wasser gefüllt und durch Senken von E in die Zelle eingesaugt und abermals über T_4 entleert. Nach Einbringen der Meßlösung in H wird durch T_1 mit Stickstoff gespült, so daß die Meßlösung von Sauerstoff befreit wird. Die Meßlösung wird durch E über T_2

[1] Randles, Trans. Farady Soc. **44**, 327, 332 (1948).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 440 (1950).
[3] Pat. Nr. 14306/49 vom 27. 5. 1949.

in die Zelle eingesaugt, überschüssiges Hg wird durch T_2 entfernt. Die Zelle ist dann meßbereit, wenn über T_4 noch 3,5 n KCl-Lösung bis in H hinein gefüllt wird. Hg-Tropfen aus B können über T_2 gesammelt und zum Wägen entnommen werden.

Die Handhabung des in Abb. 2 wiedergegebenen Apparates erfolgt sinngemäß. Das Zeichen X in Abb. 2 kennzeichnet eine Gummi- oder Schliff-Verbindung der Apparateteile.

Die Steigerung der Empfindlichkeit polarographischer Analysen durch Parallelschalten mehrerer Tropfelektroden wurde erneut von S. T. Payne[1] behandelt. Im Gegensatz zu Ergebnissen von Bricker und Furman[2] wird gezeigt, daß mit dieser Methode vorzügliche Polarogramme erhalten werden, wenn folgendes beachtet wird:

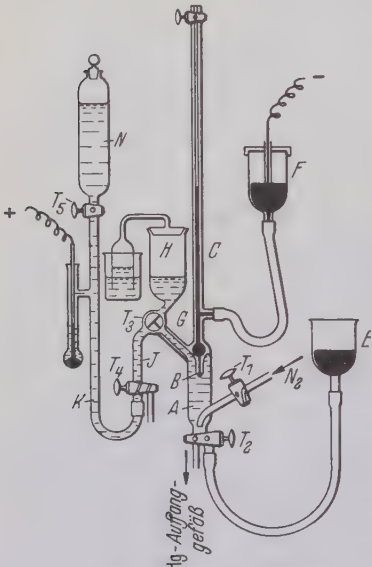


Abb. 1. Polarographische Zelle mit eingeschmolzener Tropfelektrode.

Berücksichtigt man Durchmesser- und Tropfzeit-Unterschiede der verwendeten Capillaren, so wird der Grenzstrom proportional der Zahl der verwendeten Capillaren. Da diese als Kathode eine gegenüber der Anode kleine Oberfläche besitzen müssen, ist eine Verwendung von mehr als 6 Capillaren nicht ratsam. Die Capillaren müssen so beschaffen sein, daß die Quecksilbertropfen nicht in Phase fallen, d. h. daß bei 6 Capillaren die Tropfzeiten in 1 n KCl-Lösung etwa 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 und 3,0 sec je Tropfen betragen. Der Empfindlichkeitsgewinn kann verloren gehen, wenn bei höherer Galvanometerempfindlichkeit der Kapazitätsstrom steigt und die Stufe verzerrt wird. Dies wird durch übliche Gegenstromschaltung behoben, wobei zu beachten ist, daß der Gegenstrom für 6 Capillaren auf etwa das 10fache des üblichen erhöht werden muß. Bei Anwendung höchster Empfindlichkeiten wirkt sich eine Galvanometerdämpfung vorteilhaft auf einen glatten Verlauf der Stromspannungskurven aus.

Es sind Polarogramme wiedergegeben, die u. a. zeigen, wie mit einem handelsüblichen Polarographen mit zusätzlich erhöhtem Gegenstrom ein Cadmiumgehalt von 0,04 mg/100 ml (etwa $4 \cdot 10^{-6}$ molar) einwandfrei ermittelt werden kann.

Die polarographische Analyse von Substanzen mit gleichen oder eng benachbarten Reduktionspotentialen durch „Verteilungs-Polarographie" beschreiben B. E. Gordon und L. C. Jones[3]. Insbesondere unter den organischen Stoffen gibt es zahlreiche Fälle, in denen eine polarographische Analyse nicht möglich ist, da die durch funktionelle Gruppen bestimmte Reduzierbarkeit verschiedener Stoffe oft zu gleichartig ist. So werden z. B. alle aliphatischen Aldehyde außer Formaldehyd bei — 1,8 V, alle Peroxyde bei — 1,5 V (gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode) reduziert, und ein Entscheid darüber, wie sich z. B. ein Aldehydgemisch zusammensetzt, war bisher polarographisch nicht zu erlangen.

---

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 686 (1949).
[2] C. E. Bricker u. N. H. Furman, Anal. Chem. **20**, 1123 (1948).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 981 (1950).

Das neue Verfahren beruht in Anlehnung an eine Methode von OSBURN und WERKMAN[1] im Prinzip darauf, daß chemisch ähnliche Substanzen in der Regel noch ausreichende Unterschiede in der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten aufweisen. Da in der Polarographie Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-5} m, also sehr verdünnte Lösungen, das Optimum darstellen, kann der Verteilungskoeffizient in verschiedenen Lösungsmitteln als konstant angesehen werden, oder — was das gleiche bedeutet — der Extraktionskoeffizient α für eine Komponente A, die in dem Lösungsmittelvolumen V_L verbleibt, wenn man mit dem

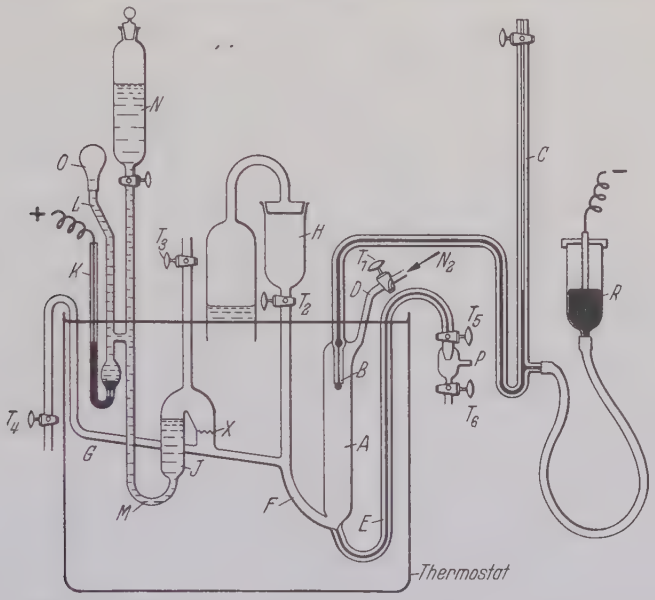


Abb. 2. Zum Einbau in Thermostaten vorgesehene polarographische Zelle mit eingeschmolzener Tropfelektrode.

Volum V_W eines zweiten Lösungsmittel einmal ausschüttelt, ist für eine Ausgangskonzentration von c_A^o:

$$\alpha_A = \frac{c_{AL}}{c_{AL}^o} = \frac{1}{1 + k_A (V_W/V_L)} ,$$

wenn $k_A = c_{AW}/c_{AL}$ den Verteilungskoeffizienten bedeutet.

Für den Grenzstrom eines Gemischs zweier Komponenten A und B gilt für die Ausgangslösung $K_A \cdot c_A^o + K_B \cdot c_B^o = i_o$.

Nach n-Extraktionen mit dem zweiten Lösungsmittel gilt

$$\alpha_A^n \cdot K_A \cdot c_A^o + \alpha_B^n \cdot K_B \cdot c_B^o = i_n ,$$

d. h. es bestehen zwei Gleichungen, die für beide Unbekannten c_A^o und c_B^o gelöst werden können, wenn der Grenzstrom vor und nach dem Ausschütteln gemessen wird, sowie α und die K-Werte ($K_A c_A = i_A$ für die reine Lösung von A) zuvor bestimmt werden.

[1] O. L. OSBURN u. C. H. WERKMAN, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **3**, 264 (1931); vgl. diese Z. **95**, 87 (1933).

Die Fehlerquellen werden diskutiert und die optimalen Versuchsbedingungen werden mathematisch abgeleitet. Das Verfahren wird mit Ergebnissen an den Systemen Acetaldehyd—Propionaldehyd, Acetaldehyd—n-Butyraldehyd, Propionaldehyd—n-Butyraldehyd und an einem Gemisch aller drei Aldehyde in Wasser belegt. Bei einem Fehler von 1% für i_o bzw. i_n lag der Fehler im Endergebnis zwischen 2 und maximal 8%.

Für i_o bzw. $i_n \pm 0{,}2\%$ erniedrigen sich die Abweichungen im Endergebnis auf maximal 3,7%. Die Untersuchung des ternären Gemischs ist nur weniger genau möglich, der Fehler betrug 20 bis 30%. K. Cruse.

Ju. S. Ljalikov und R. J. Glazer[1] untersuchten *die Anwendbarkeit einer festen Tauchelektrode für die polarographische Silberbestimmung.* Die Silberbestimmung erfolgte in Lösungen von 25 ml n Kaliumnitrat- und 5 ml n Salpetersäurelösung in 100 ml und in 15 ml n Kaliumnitrat- und 5 ml 20%iger Natriumsulfitlösung in 100 ml. Im Konzentrationsgebiet bis $1{,}10^{-3}$ besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Wellenhöhe und der Silberkonzentration. Es wurden gut übereinstimmende Ergebnisse mit anderen Methoden erzielt.

Die mit einer Tauchelektrode erhaltene Wellenhöhe ist abhängig von der Temperatur und den Ausmaßen der Anode und Kathode. A. Trofimov.

Die polarographische, indirekte Bestimmung von Magnesium wird von D. Monnier, Y. Rusconi und P. E. Wenger[2] beschrieben. Anlaß zu diesen Untersuchungen war die Tatsache, daß die colorimetrische Bestimmung von Magnesium nach einem von den gleichen Autoren ausgearbeiteten Verfahren mit p-Nitrobenzol-azo-Resorcin („Magneson")[3] durch Zink erheblich gestört wird, wobei nicht allein die Zinkmenge, sondern auch der p_H-Wert der Lösung maßgebend sind. An neuen Absorptionsmessungen wird dies übersichtlich gezeigt. Das Prinzip der neuen Methode, zu der die Polarographie herangezogen wird, ist folgendes:

Fügt man zu einer Mg^{++}-Lösung eine Zinklösung bekannten Gehaltes und bekannter Menge sowie überschüssiges KOH, so reagiert das Zinkat-Ion mit dem Magnesium und es fällt ein Niederschlag aus. Im Filtrat kann leicht der Zinküberschuß polarographisch erfaßt werden. Da die Zusammensetzung des Niederschlags aber nicht konstant ist, muß zur Ermittlung des Magnesiumgehaltes eine Eichkurve erstellt werden. Letztere ist dann einwandfrei reproduzierbar, wenn die Lösung einen KOH-Überschuß enthält (1,335 g 50 ml) und der Niederschlag sofort nach Fällung filtriert, das Filtrat aber erst nach 30 min polarographiert wird.

Für die Eichkurve werden folgende Bedingungen angewendet: 9 ml 0,2%ige Zinklösung ($5.52 \cdot 10^{-3}$ g Zn^{++}/l), a ml 0,1%ige Mg^{++}-Lösung[4], 15 ml 8,9%ige KOH-Lösung und 3 ml 0,04%ige Gelatinelösung werden auf 50 ml mit Wasser aufgefüllt, geschüttelt und sofort filtriert. 30 min später wird polarographiert nachdem in der Zwischenzeit die Lösung 7 bis 8 min mit Wasserstoff durchspült wurde. Polarographiert wird zwischen 0,9 und 1,8 Volt bei einer Dämpfung 2 und der Empfindlichkeit 0,15 (Polarograph Sargent Modell 21), bei 18° C, 68 cm Quecksilberdruck, so daß bei einer Tropfgeschwindigkeit von 2,6 sec je Tropfen 0,188 g Quecksilber je Minute aus der Capillare strömen. Die bei wechselnder Menge *a* der Mg^{++}-Lösung beobachteten Stufenhöhen liefern die Eichkurve.

Zur Analyse muß zunächst der Gesamtzinkgehalt bestimmt werden. Hierzu wird eine Probe der Lösung mit 20 ml 0,1 n KCl-Lösung und 3 ml 0,04%iger Gelatinelösung versetzt und auf 50ml aufgefüllt. Die Lösung wird 5 bis 10min mit Wasser-

[1] Zavodskaja Laborya (Betriebslabor.) **8**, 909 (1949) [Russisch].
[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 693 (1949).
[3] Y. Rusconi, D. Monnier u. P. E. Wenger, Helv. chim. Acta **31**, 1549 (1948).
[4] *a* wurde so variiert, daß die Endlösung 0 bis zu 10^{-2} g/l Mg^{++} enthielt.

stoff belüftet und dann zwischen 0,6 und 1,6 Volt (Dämpfung 2, Empfindlichkeit 0,1) polarographiert. Aus der Differenz des für die Eichkurve benützten Zinkgehaltes von $5{,}52 \cdot 10^{-3}$ g/l und dem gefundenen erhält man die Menge Zink, die zur Bestimmung des Magnesiumgehaltes zugefügt werden muß, sofern der Mg-Gehalt aus der mit $5{,}52 \cdot 10^{-3}$ g/l Zn^{++} aufgestellten Eichkurve abgelesen werden soll. Nach Zugabe dieser Menge wird — wie bereits beschrieben — alkalisiert, filtriert und polarographiert[1].

Liegt ein großer Zinküberschuß vor, so muß eine Trennung der polarographischen Analyse vorangehen. Sie erfolgt in alkalischer Lösung (50 ml 20%ige KOH-Lösung). Das mit einer nur geringen Menge Zink verunreinigte Magnesiumhydroxyd wird abzentrifugiert, mit 1%iger KOH-Lösung, zuletzt mit Wasser gewaschen und in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach mehrfachem Abdampfen der überschüssigen Säure mit Wasser kann die Probe zum Teil auf den Gesamtzinkgehalt, zum anderen Teil nach Zugabe der erforderlichen Zinkmenge auf den Magnesiumgehalt analysiert werden.

Eine Methode für die polarographische Bestimmung von Fe, Pb und Zn in einer Reihe von Zinkerzen wurde neuerdings von G. Semerano und E. Gagliardo[2] beschrieben. Es wird folgender Analysengang angegeben:

0,5 g Erz werden mit 5 ml konzentrierter Salzsäure erhitzt bis aller Schwefelwasserstoff entfernt ist. Nach Zugabe von 3 ml konzentrierter Salpetersäure wird alles zur Trockne eingedampft und das Eindampfen mit 2 ml konzentrierter Salzsäure wiederholt. Sodann wird mit 2 ml n Salzsäure und 50 ml 25%iger (mit Gelatine gesättigter) Kochsalzlösung aufgenommen und die Lösung zwischen 0 und — 0,4 V auf Fe polarographiert[3]. Die Lösung wird dann mit 5 ml 5 n Ammoniumacetatlösung versetzt, der zuvor die äquivalente Menge Eisessig (286 ml Eisessig je Liter 5 n Ammoniumacetatlösung) zugefügt war, und nun auf Blei (zwischen — 0,4 und — 0,8 V) und Zink (— 0,8 bis — 1,25 V) polarographiert. Die Analyse erfolgt im übrigen durch Vergleich mit Standardlösungen. Für Fe-reiche bzw. Pb-arme Proben sind Abänderungen dieser Vorschrift angeführt.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit chemischen Analysen zeigt gute Übereinstimmung für den Fe- und Pb-Gehalt. Zink wird nur bei hohem Zn-Gehalt gut erfaßt. Bei niedrigen Gehalten treten größere Fehler auf, die auf den Gehalt an weiteren Elementen (z. B. As) zurückgeführt werden. Ein Cd-Gehalt stört die Zn-Bestimmung nicht. K. Cruse.

Den Einfluß von Hochpolymeren, von Alkoholen und von stickstoffhaltigen Basen auf die bei der polarographischen Messinganalyse auftretenden Maxima der Stromstufen von Kupfer und Zink untersucht G. E. Proske[4]. Als praktisch allein zur Unterdrückung der Maxima brauchbar erwies sich Triäthanolamin, von dem schon der Zusatz von 2,5 ml einer 10%igen Lösung wirksam ist. Auch bei hoher Konzentration erzeugt diese Base keine Fremdstufen. Ein Ansatz, der allen Anforderungen der Messinganalyse genügt, ist folgender: 2 ml ammoniakalische Untersuchungslösung, 8 ml 10%ige Lösung von Triäthamolamin in 25%igen Ammoniak und 40 ml 25%iges Ammoniak. Das Polarogramm dieses Ansatzes gibt die Absolutwerte von Kupfer und Zink und damit auch ihr Verhältnis, das oft allein gefordert wird, richtig an. R. Lang.

[1] Unter diesen Bedingungen sind die Zink-Stufenhöhen der Konzentration streng proportional.

[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 422 (1950).

[3] Leybold-Polarograph 1938; Tropfengröße $m = 1{,}457$ mg sec^{-1} in Luft, Tropfzeit 5,07 sec bei — 0,2 V bzw. 5,46 sec bei — 0,7 V in der Grundlösung, bei 20° C, bezogen auf die Normal-Kalomelelektrode.

[4] Angew. Chem. **61**, 70 (1949).

Die Polarographische Eisenbestimmung in Aluminiumsulfat erfolgt nach J. A. Koršunov und O. P. Malkova[1] in 0,8 bis 2,0 n Schwefel- oder Salzsäure. Bei dieser Säurekonzentration sind die Diffusionsströme von Eisen konstant und die Stufe des dreiwertigen Eisens steigt sofort zu Beginn des Polarogramms an. Bei geringer Änderung der Aluminiumsufaltkonzentration in der Lösung kann mit einer Eichgeraden gearbeitet werden. Die Diffusionsströme von Fe^{+3} sind abhängig von der Aluminiumsulfatkonzentration. Daher wird bei einer höheren Konzentration als 0,2 bis 0,3 n nach der Polarographierung eine bestimmte Menge Eisensulfatlösung zugegeben und eine neue Aufnahme des Polarogramms durchgeführt. Die Menge wird so gewählt werden, daß sich der Diffusionsstrom verdoppelt. Die Polarographierung erfolgt in Lösungen, die $1 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ m Mol/l Fe^{-3} enthielten mit einer Grundlösung von 1,45 n $Al_2(SO_4)_3$ und 2,0 n H_2SO_4. Vor der Polarographierung wird die Lösung mit einem indifferenten Gas entlüftet. Der relative Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 1,9%. A. Trofimow.

Eine Übersicht über die polarographische Analyse von Leichtmetallen und ihren Legierungen gibt W. Stross[2]. Als Grenze zwischen schweren und leichten Metallen wird Barium mit dem spezifischen Gewicht 3,5 gewählt, trotzdem einige schwerere seltene Erdmetalle in die Übersicht einbezogen werden. Im einzelnen wird über die polarographische Analyse von Alkali-, Erdalkali- und seltenen Erdmetallen sowie Mg, Al und Be in Proben berichtet, in denen diese Metalle als Verunreinigung oder Legierungsbestandteil, nicht aber als Hauptbestandteil vorhanden sind. Als wichtigstes sei hervorgehoben: Die stark negativen Halbstufenpotentiale der *Alkalimetalle* überdecken sich, so daß sie mit Ausnahme des Li mit einem um 0,15 Volt negativeren Halbstufenpotential nicht nebeneinander bestimmt werden können. Sie stören die Bestimmung der übrigen Metalle naturgemäß nicht. Bei *Erdalkalimetallen* reichen die Unterschiede der Halbstufenpotentiale für die Bestimmung von Ca neben Ba und Sr aus. Vor allem ist eine Polarographie von Ba und Sr in Ca-Metall oder in Ca-Salzen leicht durchführbar[3]. Zu den ältesten polarographischen Analysen gehört die Bestimmung von *Blei in Cer. Seltene Erdmetalle* haben stark negative Halbstufenpotentiale, so daß ähnlich wie bei Alkalien, die Bestimmung fast aller anderen Elemente in seltenen Erden gelingt. Nur das Europium mit dem Halbstufenpotential von — 0,77 Volt ist neben anderen Erdmetallen polarographierbar[4].

Die praktisch bedeutungsvolle Bestimmung von *Magnesium* in einer von Stross verbesserten Methode nach H. C. Gull[5] (A) und einer weiteren Methode nach Stross (B) wird beschrieben und diskutiert.

(A) Bei Abwesenheit von Cu, Sn und Ni werden 100—200 mg mit 2 ml 5 n Salzsäure und etwas Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen werden 0,1 ml einer 0,04%igen Bromphenolblaulösung, die 1,5 ml einer 0,1 n NaOH-Lösung je 100 mg Farbstoff enthält, zugegeben. Unter Schütteln erfolgt tropfenweise Zugabe von 1 n Natriumcarbonatlösung bis zum Umschlag in grün. Die Lösung wird nicht ganz auf 25 ml aufgefüllt und unter Beihalten des p_H-Wertes mehrere Stunden bis zur vollständigen Lösung des Aluminiums stehengelassen. Dann werden 0,5 ml 0,25%iger Gelatinelösung zugefügt, die Lösung wird auf 25 ml aufgefüllt und polarographiert. Pb, Zn, Cd und Al werden quantitativ erfaßt.

(B) Sind Cu, Fe, Sn oder Ni zugegen, so werden Pb und Zn nach Zugabe von Hydroxylamin und Kaliumrhodanid polarographiert.

---

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1369 (1949) [Russisch].
[2] Analyst (Lond.) **74**, 285 (1949).
[3] M. Straumanis u. A. Dravnieks, diese Z. **120**, 168 (1940).
[4] L. Holleck, diese Z. **116**, 161 (1931).
[5] J. Soc. Chem. Ind. **56**, 177 T (1937); vgl. diese Z. **113**, 119 (1938).

Viel Cu, Fe, Zn, Sn, Pb oder Cd stören die *Aluminium-Bestimmung*. Da der Al-Gehalt in der Regel überwiegt, kann in solchen Fällen nach (A) verfahren werden. Bei Al-Gehalten unter 1% muß die störende H-Stufe durch höheren p_H-Wert unterdrückt werden oder nach Gull bzw. (A) polarographiert werden. Nach (B) sind auch *Nickel* und *Zink* nebeneinander bestimmbar, Ni- und Cd-Stufe fallen jedoch zusammen. Sie können nach (A) erfaßt werden. Sb und Pb werden in Mg nach A. Volpi[1] analysiert, indem die Legierung in HCl + HNO_3 gelöst, mit HCl abgeraucht und der Rückstand mit gelatinehaltiger HCl-Lösung (Grundlösung E nach Hohn) aufgenommen und polarographiert wird. Nach Eindunsten der Lösung und Aufnehmen mit tylosehaltiger, ammoniakalischer NH_4Cl-Lösung (Grundlösung C nach Hohn) können auch Zn und Mg polarographiert werden.

Für *Aluminium* und seine Legierungen sind eine Fülle von Analysenvorschriften ausgearbeitet. Die Polarographie sollte aber nur für die Analyse auf Zn und Pb herangezogen werden, da für die Bestimmung anderer Metalle in Al hinreichend zuverlässige und bequemere andere Methoden bekannt sind. Von neueren Methoden ist eine von H. C. Davis[2] erwähnenswert, nach der die Hauptmenge Al entfernt wird, indem man die Probe in Königswasser löst, dann mit Ammoniak in Gegenwart von Citrat neutralisiert und Cu und Zn mit Na_2S fällt und abtrennt. Die Sulfide werden in Schwefelsäure gelöst, der Na_2S-Überschuß durch Br zerstört, überschüssiges Br wird verkocht und die Lösung bis zu 0,1 n mit NaOH alkalisiert. Diese noch mit 0,002% Gelatine versehene Lösung liefert ausgezeichnete Polarogramme. Nach G. Semerano und V. Capitanio[3] wird zur Analyse von Cu, Zn, Ni, Cd, Fe und Pb in reinstem Al das Grundmetall ebenfalls chemisch abgetrennt. 0,00003% dieser Metalle sollen dann noch bestimmbar sein. Für die Bestimmung von Pb wird auf ein Verfahren von W. Stross[4] hingewiesen, das einfach und zuverlässig auf Al-Legierungen anwendbar ist.

Die polarographische Bestimmung von kleinsten Metallmengen (Fe, Cu, Bi, Cd, Ni, Zn) in Legierungen hohen Zinn-, Blei- und Antimongehalts beschreiben J. Fauchere und P. Souchay[5]. Durch Eingießen der Legierungsschmelze in kaltes Wasser werden möglichst kleine Granula erzeugt, von denen 2—4 g in 100 ml konzentrierter Salzsäure + 4 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst werden. Im Laufe der Reaktion werden die Reagenzien so nachgefügt, daß kein Bleichlorid ausfällt und die Lösung oxydierend bleibt. Nach Lösen wird mit Vorsicht auf 2—3 ml eingeengt, wobei Bleichlorid krystallisiert, das nach Zugabe von 4–5 ml Wasser abfiltriert und 4mal mit 4 ml kaltem Wasser gewaschen wird. Filtrat und Waschwasser werden erneut auf 2 ml eingeengt (Lösung *L*). Liegen nur Spuren von Cu vor, so wird L zur Analyse auf Cu und Bi mit 25 ml einer Lösung *A* aufgenommen, die 1 n an Trikaliumcitrat und 0,3 m an Trilon *B* ist. Es wird Ätzkali zugegeben bis Phenolphthalein gerötet wird und dann auf 50 ml aufgefüllt mit einer Lösung *B*, die 1 Mol Kaliumcarbonat und 0.3 Mol Trilon *B* im Liter enthält. Die Lösung hat dann den p_H-Wert 9, wird mit Stickstoff 10 min belüftet und polarographiert. Zur Fe-Bestimmung muß in saurer Lösung polarographiert werden. Es wird daher nur Lösung *A* zugegeben ($p_H \sim 5$). Ist Fe gegenüber Cu und Bi im Überschuß vorhanden, so muß aus Gründen der Nachweisempfindlichkeit das Fe nach seiner Bestimmung durch Komplexbildung mit KF-Lösung (800 g je Liter) unwirksam gemacht werden. Der Nachweis geringer Bi-Mengen kann unter diesen Umständen durch eine Vorstufe des Pb schwierig werden.

[1] Ricerca Scientifica Ricostruzione **17**, Nr. 9 (1947).
[2] Report Met. 19, Royal Aircraft Estab., Farnboro Hants, 1947.
[3] Mikrochemie **30**, 71 (1942).
[4] Metallurgia **37**, 49 (1947).
[5] Bull. Soc. chim. France **1949**, 722.

Für die Bestimmung von Cd, Ni und Zn wird Lösung *L* zur Trockene eingedampft und mit 2 ml konz. Salzsäure erneut abgeraucht, mit 5 g NH_4Cl gemischt und langsam auf dem Sandbad erhitzt bis das Chlorammonium verdampft ist, wobei $SbCl_3$ mitverdampft. Der Rückstand wird mit 4—5 ml n Salzsäure in der Wärme aufgenommen. Nach Zugabe von 2 ml 0,2%iger Gelatinelösung wird auf 25 ml aufgefüllt mit Lösung *C*, die 1 Mol NH_4Cl und 2 Mol Ammoniak je Liter enthält, und polarographiert.

Ist der Cu-Gehalt groß, so können nach dem gleichen Verfahren (Zugabe von *A* + KOH + *B*; p_H 9) noch 0,006% Fe neben 10% Cu bestimmt werden. Zur Bestimmung von Cd, Ni und Zn muß Cu entfernt werden. Hierzu wird nach dem Behandeln mit NH_4Cl mit 4 ml n Salzsäure aufgenommen, auf 70° C erwärmt, es werden einige Krystalle Na-Hypophosphit zugegeben, dann 5 ml m KJ-Lösung, wieder abgekühlt und auf 15 ml aufgefüllt. 5 ml dieser zuvor filtrierten Lösung werden mit dem gleichen Volumen der Lösung *C* verdünnt und polarographiert. Zur Bestimmung von Bi wird Lösung *L* mit 10 ml Natronlauge aufgenommen und nach Zugabe von 10 ml gesättigter KCN-Lösung zum Sieden erhitzt. Der wieder klaren Lösung werden 10 ml 50%iger Na-Hydrosulfit-Lösung zugefügt, wodurch Pb, Bi und das meiste Sb metallisch ausfallen. Sie werden durch Dekantieren und Waschen mit verdünnter Ammoniaklösung gereinigt und in 4 ml konzentrierter Salzsäure in der Hitze gelöst. In Gegenwart einiger Hydrazinsulfatkrystalle wird auf 1 ml eingeengt, nach Abkühlen in 2 ml Gelatinelösung (0,2%) aufgenommen und in der Kälte mit Na-Hypophosphit-Lösung (200 g im Liter) auf 25 ml aufgefüllt.

Über den Einfluß von Gelatine bei der Polarographie des Bleis berichten J. K. Taylor und Roberta E. Smith[1]. Es ist bekannt, daß zur Maximaunterdrückung ein Gelatinezusatz notwendig ist, ein Überschuß aber die Stufenhöhe beeinflußt. Es wird daher der Einfluß eines steigenden Gelatinezusatzes (0,01 — 0,1 — 1,0%) in Abhängigkeit vom p_H-Wert der zu polarographierenden Lösung (10 ml $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung in 25 ml) auf die Diffusionsstromkonstante untersucht. In stark sauren Lösungen erweist sich der Gelatineeinfluß als am schwächsten, in stark alkalischen Lösungen ist er größer, in Lösungen von p_H 3 bis 13 ist die Herabsetzung des Diffusionsstroms besonders groß. In NaOH, neutralem Tartrat, saurem Tartrat, in KCl, 20%iger Citronensäure, n Salzsäure und n Salpetersäure sind die Stufen im Gegensatz zu alkalischen Tartratlösungen gut ausgebildet.

Es wird an Stelle von Gelatine die Verwendung von Natriumcarboxymethylcellulose (Sodium CMC) empfohlen, welches in Lösung sehr beständig ist, sich im übrigen jedoch wie Gelatine verhält. K. Cruse.

Für die polarographische Bestimmung von Titan untersuchte V. Vandenbosch[2] den Einfluß von verschiedenen p_H-Stufen, die sich mit Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure einstellten; ebenso wurde die Umkehrbarkeit der Oxydation bzw. Reduktion zwischen der drei- und vierwertigen Titanstufe studiert. Beim Vorliegen einer n schwefelsauren, mit Natriumoxalat gesättigten Lösung zeigte sich entgegen den Angaben von D. F. Adams[3] die Potentialeinstellung ziemlich unabhängig von der Titan- und Eisenkonzentration. Auch drückt ganz reiner Harnstoff die polarographischen Maxima nicht herab. Eine 10% Schwefelsäure und 20 g/l Kaliumoxalat enthaltende Lösung ist einige Stunden beständig und eignet sich zur Titanbestimmung, auch bei Gegenwart von Eisen. Stärker alkalische Lösung macht die Bestimmung infolge Hydrolyse von Titan unmöglich, bei höherer Elektrolyt-Konzentration fällt Titan aus. Man setzt 0,005%ige Gelatine-Lösung

[1] Analytic. Chemistry **22**, 495 (1950).
[2] Bull. Soc. Chim. Belg. **58**, 532 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **20**, 891 (1948).

zur Begrenzung der Maxima zu. Im weinsauren Medium kann man in stark saurer Lösung (p_H 1) oder bei p_H 6,5 arbeiten, doch ist im ersten Falle das Messen des Diffusionsstromes schwierig, im zweiten Falle ist die Pufferung ungenügend, so daß von dieser Bestimmungsart abzuraten ist. In Gegenwart von Citronensäure eignet sich eine Lösung vom p_H 5,7 am besten für eine gemeinsame Bestimmung von Titan und Eisen. Hydrolyse ist auch nach 24 Std nicht zu befürchten. Die Umkehrung der Oxydations- bzw. Reduktionsreaktion zwischen drei- und vierwertigem Titan ist nur in stark saurem Medium bei übereinstimmenden Potentialwerten möglich. H. Zellner.

Die Bestimmung des Phosphat-Ions erfolgt nach N. Ja. Chlopin, N. A. Rafalovič und K. P. Privalova[1] durch Fällung mit Ammoniummolybdat oder Wismutnitrat und anschließender Polarographierung des Fällungsmittelüberschusses. Molybdat-Ionen werden an der Quecksilbertropfkathode reduziert und geben eine polarographische Welle in neutralen und sauren Lösungen, hingegen nicht in stark alkalischen Medien. In saurer Lösung ist die Molybdatwelle nur in Gegenwart von freier Milchsäure proportional der Konzentration. In 3 n Salpetersäure, welche Ammoniumnitrat in 2 n Konzentration enthält, bildet die Welle ein abgerundetes Maximum. In neutraler 2 n Ammoniumnitratlösung in Gegenwart von Gelatine ist die Welle stufenförmig, jedoch stark ausgedehnt. Der Diffusionsstrom ist proportional der Konzentration. Die polarographische Bestimmung von Wismut erfolgt in n Salpetersäure.

Fällung mit Ammoniummolybdat. Reagens: Man löst 2—3 g Ammoniummolybdat in 50 ml 0,25%igem Ammoniak und versetzt die Lösung unter Rühren mit 50 ml Salpetersäure (2 : 3) bis zur Auflösung der zunächst ausfallenden Molybdänsäure. Die klare Lösung ist nach 48 Std für die Analyse gebrauchsfähig. Zur Phosphatbestimmung fügt man zu etwa 2 ml der Phosphatlösung 5 ml 40%ige Ammoniumnitratlösung und 0,5 ml Salpetersäure (2 : 3), erwärmt auf 35 bis 40°; setzt 0,5 bis 1,00 ml Molybdatlösung zu, rührt 15 min (bei Stahluntersuchung 25 min), ergänzt mit 40%iger Ammoniumnitratlösung auf 50 ml, gibt 1,5 ml Salpetersäure (2 : 3) zu und läßt 18 bis 20 Std stehen. Für die Polarographierung wird die klare Lösung genommen. Die Molybdatmethode ist anwendbar in Gegenwart von geringen Mengen Erdalkalien, Eisen, Kupfer, Aluminium und Mangan. Größere Mengen Arsen und Kieselsäure stören und müssen daher vor der Analyse entfernt werden.

Die Fällung mit Wismutnitrat muß in Abwesenheit von Chlor-Ionen erfolgen. Zur Herstellung der Eichkurve fügt man zur bestimmten Menge Phosphatlösung 0,5 ml n Salpetersäure, erwärmt auf dem Wasserbad, versetzt mit 1 ml Wismutnitratlösung (0,6 g/ml Bi^{+3}), erwärmt erneut 2 bis 3 min, verdünnt nach dem Abkühlen mit n Salpetersäure auf 10 ml und zentrifugiert. Die klare Lösung wird in die polarographische Zelle gebracht, man leitet 10 min Wasserstoff durch und polarographiert nach Zugabe von 2 Tropfen 1%iger Gelatinelösung bei 0 bis — 2 V. Bei der Untersuchung von Leitungswässern und Abwässern werden infolge der Bildung von wenigslöslichen basischen Wismutsalzen erhöhte Phosphatmengen gefunden. A. Trofimow.

Polarographische Studien über Molybdänsäure, Molybdänphosphorsäure und Molybdänkieselsäure machen D. P. Boltz, Th. de Vries und M. G. Mellon[2]. 10 bis 80 mg Ammoniummolybdat, in 50 ml einer Grundlösung bestehend aus einer Mischung vom 150 ml 0,2 m Dinatriumphosphat, 850 ml 0,1 m Citronensäure und 0,1 Mol Kaliumchlorid, zwischen 0 und — 0,9 Volt polarographiert, zeigen zwei

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1305 (1949).

[2] Analytic. chemistry **21**, 563 (1949).

ausgeprägte Stromstufen mit den Halbwellenpotentialen — 0,23 und — 0,58 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Stufenhöhen sind der Konzentration proportional. Die Höhe der zweiten Stufe ist das Doppelte der Höhe der ersten Stufe, woraus zu schließen ist, daß die erste Stufe der Reduktion zu Mo(V), die zweite der Reduktion zu Mo(III) entspricht, oder daß in der ersten Stufe nur 2 Atome, in der zweiten die restlichen 4 Atome des komplexen Anions zu Mo(V) reduziert werden.

Molybdänphosphorsäure wurde in folgenden 3 Grundlösungen polarographiert:

	p_H	KCl	$NaC_2H_3O_2$	$C_2H_4O_2$
			Mole im Liter	
I	4,55	0,5	0,40	0,40
II	4,6	0,1	1,00	1,00
III	3,5	0,1	0,10	1,00

In der Grundlösung I treten 2 Stromstufen auf, von denen die erste unverhältnismäßig niedrig ist. In der Grundlösung II wird nur 1 Stromstufe ausgebildet. In der Grundlösung III erscheinen wiederum 2 Stromstufen von etwa gleicher Höhe, die wenig ausgeprägt, jedoch der Konzentration proportional sind. Auch Molybdänkieselsäure zeigt, in der Grundlösung III polarographiert, 2 Stromstufen, von denen die erste nur angedeutet, die zweite dagegen voll ausgebildet ist. Auch hier besteht Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration. R. Lang.

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Uran neben Eisen, Kupfer und Phosphaten in saurer Lösung haben E. Bloche, P. Lévêque und H. Provisor[1] ausgearbeitet. Uran weist im Polarogramm zwei Stufen auf, und zwar für den Übergang $U^{6+} \rightarrow U^{5+}$ bei — 0,2 V[2] und für den Übergang $U^{5+} \rightarrow U^{3+}$ bei — 1,0 V. Für die Analyse mineralischen Materials ist die erste Stufe die wertvollere. Sie wird aber durch Eisen(III)-Ionen und Kupfer(II)-Ionen gestört. Um dennoch eine Bestimmung ohne vorherige Trennung zu ermöglichen, werden die Polarogramme in ammoniumsulfathaltiger Lösung aufgenommen, wodurch das bei Reduktion mit Schwefeldioxyd entstandene Eisen(II)-Ion, das die Analyse nicht stört, vorzüglich stabilisiert wird [3] und das Halbstufenpotential des Urans nach — 0,25 V verschoben wird. Dann stört selbst ein größerer Kupfergehalt ebenfalls nicht mehr, da die Kupferwelle deutlich abgesetzt ist (bei etwa — 0,05 V).

Zur Beseitigung des Phosphateinflusses auf die Stufenhöhe wird ein Zusatz von Eisen(III)-Ionen verwendet, der bei hinreichend geringer Urankonzentration die Bildung von Uranylphosphat soweit erniedrigt, daß einwandfreie Polarogramme entstehen.

Im einzelnen wird folgende Vorschrift angegeben: 10 g der Probe werden in Salpetersäure oder besser in Nitriersäure gelöst. Ein aliquoter Teil, der weniger als 1,0 mg U/ml enthält, wird nach Zusatz von 50 mg Fe^{3+} mit Schwefelsäure abgeraucht, der neutrale Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure so angesäuert, daß die Probe auf 10 ml aufgefüllt einen p_H-Wert $\leqslant 1$ hat. Man erhitzt zum Sieden, filtriert falls notwendig, fügt stets genau 5 ml einer 50%igen Ammoniumsulfatlösung hinzu und reduziert in der Kälte während 10 min im SO_2-Strom. Ein SO_2-Überschuß wird dann durch 2—3 min anhaltendes Kochen entfernt. Die Lösung wird auf genau 10 ml Volumen gebracht und dann polarographiert.

Ist das Uran der Probe mit mehr als der 5fachen Menge Kupfer vermengt, so ist eine vorherige Abtrennung der Hauptkupfermenge mit Ammoniak erforderlich. Im übrigen kann der Kupfergehalt aus der gleichen Lösung polarographiert werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1949**, 831.

[2] gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

[3] Weiss und Blum, Bull. Soc. chim. France **14**, 735 (1947).

Über die polarographische Bestimmung von Kobalt in dimethylglyoximhaltigen alkalischen Lösungen berichtet K. Komárek[1]. In Ergänzung zu früheren Untersuchungen[2] bei konstantem Alkaligehalt wird in einer systematischen Untersuchung des Einflusses der Mengenverhältnisse von Kobalt — Alkali — Dimethylglyoxim im Dreistoffdiagramm gezeigt, daß die günstigsten Bedingungen für die polarographische Kobaltbestimmung dann vorliegen, wenn sowohl Dimethylglyxim als auch Alkali im mindestens 5fachen molaren Überschuß zugegen sind. Unter diesen Umständen sind die Stufen so ausgeprägt hoch, daß sogar die Bestimmung kleiner Kobaltmengen neben einem Nickelüberschuß gelingt. Polarographiert wird in Wasserstoffatmosphäre in 0,5 m KCl-Lösung, die 0,01 Mol/l Dimethylglyoxim und 0,01 Mol/l NaOH enthält.

Interessant ist, daß die Stufenhöhen der Polarogramme nicht mit der colorimetrischen Analyse der gelben Lösungen parallel gehen. Für die Farbintensität gelten andere optimale Bedingungen (Kobalt : Dimethylglyoxim : Alkali = 1 : 2 : 2). Es erscheint daher wahrscheinlich, daß der bei Anwesenheit von Dimethylglyoxim besonders hohe Grenzstrom des Kobalt-Dimethylglyoxim-Komplexes (er beträgt das 5fache der Dimethylglyoximfreien Kobaltlösungen gleicher Konzentration) auf eine elektrolytische Reduktion des Dimethylglyoxims zurückzuführen ist, die durch Kobalt katalysiert wird. K. Cruse.

Das polarographische Verhalten von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff untersuchten I. M. Kolthoff, T. S. Lee, Danica Stocesova und E. P. Parry[3]. An der tropfenden Quecksilberelektrode wird CCl_4 zu $CHCl_3$ und dieses zu CH_2Cl_2 weiter reduziert. CCl_4 gibt also 2 Stufen, $CHCl_3$ eine Stufe. Die Werte der Halbwellenpotentiale sind — 0,75 und — 1,70 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Stufenhöhe ist der Konzentration der beiden Halogenverbindungen proportional. Das Verfahren kann angewendet werden zur Bestimmung der Löslichkeit der beiden Verbindungen in Wasser und zur Bestimmung kleiner Anteile CCl_4 in großen Mengen Chloroform ebenso wie umgekehrt zur Bestimmung von wenig $CHCl_3$ in CCl_4.

Ausführung: Man vermischt 2 Vol. Methanol mit 1 Vol. 0,3molarer wäßriger Tetramethylammoniumbromidlösung und bringt das Gemisch auf 25° C. 50 ml davon gibt man in die polarographische Zelle, kühlt auf 0° C ab und leitet mit dem Lösungsmittel gesättigten Stickstoff durch. Nach 30 min setzt man genau 1,0 ml einer reinen methanolischen Lösung der Probe zu. Dann mißt man den Diffusionsstrom bei — 1,2 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode, wenn CCl_4 vorliegt, oder bei — 2,0 Volt im Falle des Chloroforms. Man liest aus der Eichkurve die betreffenden Werte ab. Der Verlust an Halogenmethanen ist geringfügig. Die Konzentration dieser Verbindungen soll 0,02 — 0,20 molar sein. Methanol ist durch Dioxan oder Äthylenchlorid ersetzbar. Aldehyde, organische Nitroverbindungen und einige Metallkationen stören die Bestimmung. Die Eichkurven sind innerhalb der Versuchsfehler linear.

Untersuchung eines Gemisches von $CHCl_3$ und CCl_4: Man mißt den Diffusionsstrom (die Stufenhöhe) bei — 1,20 (i_{d_1}) und bei — 2,0 Volt (i_{d_2}). Dann errechnet man den Ausdruck $i_{d_2} - 1{,}79\ i_{d_1}$ und entnimmt der Eichkurve die vorhandene $CHCl_3$-Konzentration. Der erwähnte Faktor berücksichtigt den Einfluß von CCl_4 auf die $CHCl_3$-Stufe. In einem Gemisch von 25 Teilen CCl_4 und 75 Teilen $CHCl_3$ wurde eine Genauigkeit von 2% erzielt. Der Diffusionsstrom ist der CCl_4-Konzentration

[1] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 469 (1949).
[2] K. Komárek, Coll. československ. chem. Commun. **12**, 399 (1947).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 521 (1950).

proportional und praktisch von der $CHCl_3$-Konzentration unabhängig. Kleine $CHCl_3$-Mengen (unter 1%) in CCl_4 lassen sich so mit einer Genauigkeit von 2—3% ermitteln. H. Freytag.

Die polarographische Bestimmung von organischen Halogenverbindungen wurde von M. B. Nejman, A. V. Rjabov und E. M. Šejanova[1] untersucht. Eine große Anzahl dieser Verbindungen wird an der Hg-Kathode im Potentialbereich von 0 bis — 2,5 V reduziert. Die Versuche erstreckten sich auf wäßrige, alkoholische und Dioxanlösungen der Halogenderivate, die die Leitelektrolyten [KCl, HCl, LiCl, LiOH bzw. $(CH_3)_4NJ$] in 0,1 n Konzentration enthielten. Die durchgeführten Versuche zeigten, daß jede Stufe auf dem Polarogramm der Reduktion von *einem* Halogenatom entspricht.

Bei Polyhalogenidderivaten wie Jodoform und Bromoform werden auf dem Polarogramm 2 Stufen von gleicher Höhe beobachtet. Die erste Stufe entspricht der Reduktion von einem Halogenatom, während bei negativeren Potential 2 Halogenatome auf einmal reduziert werden, was zu einem doppelten Anstieg der Stromstärke führt.

Chlor wird schwerer reduziert als Brom und Jod. Das Reduktionspotential von Chlor kann jedoch durch Anreicherung von Halogenatomen oder anderen elektronegativen Gruppen im Molekül stark erniedrigt werden.

Die Versuche wurden mit einer Hg-Tropfelektrode durchgeführt, welche aus einem Trichter mit einem porösen Glasfilter besteht, durch welches Quecksilber in den Elektrolyseur fließt unter Bildung einer großen Anzahl von Tropfen.

Über die polarographische Bestimmung von Phthalimid, Isatin, Dioxindol und Indigocarmin durch Reduktion an der tropfenden Quecksilberelektrode berichten J. A. Koršunov, L. N. Sazanova, M. K. Ščennikova und P. P. Malkova[2]. Die quantitative Bestimmung von Phthalimid ist nur in sauren Lösungen, die von Dioxindol und Isatin auch in alkalischen Medien möglich. Die Bestimmung von Indigocarmin kann in Medien von verschiedenem p_H-Wert durchgeführt werden. Die Bestimmung von Phthalimid erfolgt in Puffergemischen mit $p_H < 5$ oder in 0,1 bis 1,0 n Salzsäure. Das Halbstufenpotential von Phthalimid in 0,2 n Salzsäure bei 25° beträgt in bezug auf die gesättigte Kalomelelektrode — 0,7 V, für Isatin ist der entsprechende Wert bei p_H 2,64 gleich — 0,28 V, bei p_H 11,7 gleich — 1,45 V. Der Diffusionsstrom dieser Welle ist konstant und kann daher für quantitative Messungen verwertet werden. Für die Bestimmung von Dioxindol wird ein Puffergemisch mit $p_H > 12{,}0$ gewählt, hierbei tritt eine Stufe mit einem Halbwellenpotential von — 1,46 V auf. Bei p_H 2,64 beträgt der Wert — 0,29 V. Bei Indigocarmin ändert sich das Halbstufenpotential in Pufferlösungen mit p_H von 1,5 bis 11,0 nicht. Der Wert des Diffusionsstromes ist nicht abhängig von der Zeit. Die Diffusionswelle hat eine für die Auswertung günstige Form, Grund- und Grenzstrom sind waagerechte Gerade. Das Potential der Halbwelle von Indigocarmin ist stark abhängig von der Konzentration der Lösung. Bei Änderung der Konzentration von 4 auf 30 mMol/l in Pufferlösungen von p_H 2,64 ändert sich das Potential der Halbwelle sprunghaft von — 0,24 auf — 0,40 V. Die durch Oxydation auftretende geringe Anodenwelle stört die Polarographierung von Indigocarmin nicht. — Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt nach Eichkurven. Die Konzentration der Ausgangslösungen beträgt 0,02 bis 0,05 Mol/l. Zur Aufstellung der Eichkurven leitet man durch 5 ml Pufferlösung im Elektrolysengefäß inertes Gas und setzt danach Standardlösungen der zu untersuchenden Ver-

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. der USSR) **68**, 1065 (1949).
[2] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1287 (1949) [Russisch].

bindungen zu. Nach Aufnahme des Polarogrammes und Messung des Diffusionsstromes werden die erhaltenen Werte im Koordinatensystem: Stromstärke in μA – Konzentration in mMol/l aufgetragen. Die Abhängigkeit der Stromstärke (Stufenhöhe) i_d von der Konzentration C beträgt für Phthalimid $i_d = 3{,}25$ C, für Isatin 2,80 C, für Dioxindol 1,15 C, für Indigocarmin 1,00 C. Die Charakteristik der Capillare wird durch die Gleichung: $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}000$ mg$^{2/3}$ · sec$^{-1/2}$ wiedergegeben. Zur quantitativen Bestimmung werden 0,2 bis 1,0 ml alkoholische Analysenlösung in das Elektrolysengefäß gebracht, welches mit 5–10 ml Elektrolytlösung bestimmter Zusammensetzung gefüllt ist. Die Grenzwerte der noch bestimmbaren Konzentrationen in mMol l betragen für Phthalimid von 0,5 bis 5, für Isatin und Dioxindol in sauren Lösungen von 0,5 bis 4, in alkalischen Lösungen bis 8, für Indigocarmin von 1 bis 30. Bei höheren Konzentrationen muß die Ausgangslösung verdünnt werden. Der relative Fehler schwankt zwischen – 10 und + 6,9% je nach der Konzentration der Lösung. A. Trofimow.

Die polarographische Bestimmung von Äthylendiamin-Tetraessigsäure wird von W. Furness, P. Crawshaw und W. Cule Davies[1] beschrieben. Die Bestimmung erfolgt indirekt über die Komplexverbindungen der Tetrasäure mit Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Ionen. Es wird folgendes festgestellt: Polarographiert man in einer Lösung, bestehend aus 5 ml 0,018 m Trinatriumsalz der Tetrasäure (hergestellt aus 2,636 g reinster Tetrasäure vom Smp. 241,5° C mit 135 ml 0,2 n NaOH-Lösung, die auf 500 ml aufgefüllt werden), 10 ml 0,02 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung, 10 ml n KNO_3-Lösung und 2,5 ml 0,1%iger Gelatinelösung, aufgefüllt auf 50 ml, so erhält man bei + 0,2 Volt[2] einen Grenzstrom ($Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$), der sich dem Überschuß an Fe^{+++} proportional erweist. Im Polarogramm schließt sich dann bei + 0,1 Volt beginnend die Reduktionsstufe des Komplexes an, die bei – 0,2 Volt einen Grenzstrom erreicht, der dem Gesamteisengehalt proportional und von der Konzentration der Tetrasäure unabhängig ist. Da die Komplexverbindung je Mol Tetrasäure ein Mol Fe^{+++} gebunden enthält, kann einfach aus der Differenz beider Grenzströme der Gehalt an Äthylendiamin-Tetraessigsäure abgelesen werden. Allerdings wird dies Verfahren durch Halogen-Ionen erheblich gestört, die bei + 0,2 Volt anodische Stufen liefern.

Da eine Entfernung des Eisen(III)-Überschusses nicht ohne Einfluß auf den Komplexgehalt bleibt, ist für quantitative Bestimmungen die Komplexverbindung mit Kupfersulfat besser geeignet. Ein Kupfer(II)-Überschuß läßt sich nämlich ohne Zersetzung der Komplexverbindung (1 : 1) erreichen mit einer Suspension von MgO: 5 ml 0,018 m Trinatriumsalzlösung mit 5 ml 0,018 m $CuSO_4$-, 10 ml 1 n KNO_3- und 2,5 ml 0,1%iger Gelatinelösung versetzt, in der Kälte mit 10 ml einer 5%igen MgO-Suspension behandelt und auf 50 ml aufgefüllt, dann filtriert, liefert ein Polarogramm, welches dem einer gleichen, aber nicht mit MgO behandelten Lösung völlig gleicht. Der Diffusionsstrom bei – 0,7 Volt ändert sich auch nicht, wenn die doppelte Menge Kupfersulfat zugefügt und mit MgO behandelt wird; da das Halbstufenpotential des Cu-Komplexes bei – 0,44 Volt liegt, kann ein Halogengehalt ebenfalls nicht stören.

Als Standard wird empfohlen, einen 10%igen Cu-Überschuß zu verwenden, so viel KNO_3 bzw. Gelatine zuzufügen, daß die Lösung vor Behandlung mit MgO 0,2 n an KNO_3 ist und 0,005% Gelatine enthält, dann mit überschüssiger MgO-Suspension zu behandeln und im Filtrat den Diffusionsstrom bei – 0,7 Volt zu

[1] Analyst. (Lond.) **74**, 629 (1949).

[2] gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode bei 25°C, alle 3,42 sec ein Tropfen vom Gewicht 1,957 mg, d. h. $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}92$ mg$^{2/3}$ sec$^{-1/2}$; $i_d/C = 5{,}96$ Mikroamp. mMol^{-1} Liter. Mittlerer Fehler: 0,04 Mikroamp. mMol^{-1} Liter.

messen. Bis hinauf zu $5 \cdot 10^{-3}$ molarem Komplexgehalt ist die Höhe des Grenzstroms bei diesen Bedingungen direkt dessen Konzentration proportional.

Ist der Gehalt der Probe an Tetrasäure nicht bekannt, wie z. B. beim Trilon B, welches außerdem noch Natriumsulfat oder Natriumcarbonat enthält, so können infolge zu großer Cu-Zugabe Fehlresultate entstehen. Dann muß bei schrittweise verminderter Cu-Zugabe wiederholt polarographiert werden. Bis zu 5fachem Cu-Überschuß bleibt der Fehler noch unter 2%.

Eine Handelsprobe Trilon B ergab polarographisch und photometrisch den gleichen Gehalt von 22,4% Tetrasäure. Nach KJELDAHL wurde ein höherer Gehalt ermittelt (24,0%). K. CRUSE.

Ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung von Pikrinsäure wird von M. B. NEJMAN, L. I. KUSNJECOV, I. B. RABINOVIČ und A. W. RJABOV[1] mitgeteilt. Bei der Reduktion an einer Quecksilbertropfkathode treten in alkalischer Lösung drei Stufen, entsprechend den verschiedenen Reduktionspotentialen der drei Nitrogruppen, auf. In saurer Lösung, vorzugsweise bei p_H 4,2, wird dagegen nur eine Stufe beobachtet. In Lösungen mit $1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-4}$ Mol Pikrinsäure im Liter ist die Höhe dieser Stufe dem Gehalt an Pikrinsäure proportional und kann der Bestimmung zugrundegelegt werden. Vor Beginn der Bestimmung wird 30 min lang Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Gelegentlich auftretende unregelmäßige Maxima werden durch Zugabe eines Tropfens 1%iger Gelatinelösung unterdrückt. Zur Einstellung des p_H-Wertes 4,2 dienen Lösungen von Lithiumhydroxyd und Essigsäure. Die Anwesenheit von Phenol in der neunfachen Menge stört die Bestimmung nicht. W. ANTONI.

Die polarographische Bestimmung von Chloramphenicol (Chloromycetin) wird von G. B. HESS[2] kurz beschrieben. Nach Spaltung mit 0,5 n Salzsäure in ½ Std am Rückflußkühler entsteht 1-p-Nitrophenyl-2-Amino-1,3-Propandiol, welches ebenso bestimmbar ist, wie Chloromycetin selbst. Als Test wird der biologische Versuch verwendet. Durch Reduktion an der tropfenden Hg-Kathode entsteht das entsprechende Hydroxylaminderivat, wozu 4 Elektronen benötigt werden. Die Reduktion gelingt oberhalb p_H 2,2, am besten bei p_H 4,0. Es müssen 30—500 μg/ml vorhanden sein. Die Halb-Welle tritt zwischen — 0,4 und — 1,1 Volt auf. Die Reduktion ist irreversibel. K. HINSBERG.

Für die polarographische Bestimmung von Lävulose in Früchten geben K. T. WILLIAMS, E. A. MCCOMB und E. F. POTTER[3] eine neue Vorschrift. Lävulose läßt sich danach neben Dextrose und Sucrose (Saccharose) bei Konzentrationen von 0,05 bis 2 mg je Milliliter mit ebenso großer Genauigkeit wie bei chemischen Methoden, aber wesentlich rascher quantitativ bestimmen.

Die Vorschrift lautet: Mit 80%igem Alkohol werden die Zucker aus den Früchten extrahiert, der Extrakt wird auf dem Wasserbad eingeengt, filtriert, und mit Wasser bis zu einem Gehalt von 2 bis 10 mg Lävulose je Milliliter verdünnt. Ein Säureüberschuß wird sehr vorteilhaft durch Amberlit-Harz[4] entfernt. Je nach Gehalt werden 50 bis 10 ml dieser Lösung mit 5 ml einer 1 m $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung und 5 ml einer 0,2%igen Gelatinelösung auf 50 ml aufgefüllt und dann polarographiert. Die Daten für die Capillare betrugen: bei 25° C in 0,1 m $CaCl_2$-Lösung bei offenem Stromkreis $m = 1{,}66$ und $t = 3{,}57$, so daß $m^{2/3}\, t^{-1/6} = 1{,}73$ $mg^{2/3}\, t^{-1/2}$. Für 0,005 m

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.). **31**, 1280 (1949) [Russisch].

[2] Analytic. Chemistry **22**, 649 (1950).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1031 (1950).

[4] K. T. WILLIAMS, E. F. POTTER, A. BEVENUE u. W. R. SCURZI, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **32**, 698 (1949).

Lävuloselösung lag das Halbstufenpotential bei — 1,7 Volt gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

Ein 100%iger Überschuß von Dextrose oder Sucrose stört die Gehaltsbestimmung aus einer Eichkurve für reine Lävuloselösung nicht. Zur Bestimmung des Lävulosegehaltes in Apfelsinen, Grape-Früchten und Pfirsichen erwies sich die Entsäuerung über Amberlitharz als unbedingt erforderlich. p_H-Einstellung mit 0,1 n Natronlauge auf 5,5 genügte nicht. Bei Gehalten unter 0,25 mg Lävulose je Milliliter ist die Herabsetzung der Gelatinekonzentration auf 0,01% zweckmäßig.

Über die polarographische Bestimmung von Thiomersalat (Natrium-äthyl-mercurithiosalicylat) in pharmazeutischen Präparaten berichten J. E. Page und J. G. Waller[1]. Das Polarogramm von Thiomersalat zeigt in 0,02 m Lösung zwei charakteristische Stufen, deren Höhe und Lage mit dem p_H-Wert und der chemischen Zusammensetzung der Lösung beträchtlich variiert. Da die erste Stufe in stark saurer Lösung ausbleibt, wird zur Analyse allein die zweite Stufe ausgewertet. Hierbei wird wie folgt verfahren:

1,0 ml konzentrierte Salzsäure und 1,0 ml 0,1%iger Gelatinelösung werden einer Probelösung, die zwischen 0,1 und 1,0 mg Thiomersalat enthält, zugefügt. Von dieser auf 10 ml aufgefüllten Lösung werden 3 ml 10 min lang mit Stickstoff belüftet und dann in üblicher Weise polarographiert[2]. Die Höhe der in 0,1 n Salzsäure bei — 0,48 Volt[3] liegenden Stufe ist zwischen 0,002 und 0,05% Thiomersalat proportional der Konzentration.

Aus Vaccine-Präparaten mit 0,01% Thiomersalat konnten auf diese Weise 90—95% des Thiomersalats einwandfrei wiedergefunden werden. In Lederextrakten gleichen Gehaltes wurden stets nur 80% wiedergefunden. Antiseptica des Phenoltyps, die meisten organischen Substanzen und Metalle außer Sb, As, Bi, Cd, Sn, Ti und V stören die Analyse nicht.

Von den weiteren in saurer Lösung untersuchten Quecksilberverbindungen zeigten nur Phenyl-quecksilber(II)-acetat und -nitrat, nicht aber Quecksilber(II)-nitrat und Sublimat Reduktionsstufen, die somit wie beim Thiomersalat auf Hg-Komplexionen und nicht auf freie Hg-Ionen zurückzuführen sind.

In ammonikalischer Kobalt-Pufferlösung treten bei Anwesenheit von Thiomersalat katalytische Stufen auf, die den Beobachtungen an Cystein[4] sehr ähneln, aber deutlich schwächer sind.

Für die Kennzeichnung der Reinheit von raffinierten Zuckern schlägt I. Vavruch[5] einen „polarographischen Test" vor. Es ist bekannt, daß bei der üblichen Polarographie zur Unterdrückung von Sauerstoff-Maxima Gelatinezusätze verwendet werden. Da auch jeder der zu untersuchenden Substanz eigene Gehalt an oberflächenaktiver Substanz die Höhe dieser Maxima herabsetzen muß, kann der Gehalt polarographisch bestimmt werden, wenn eine polarographisch reine Testlösung als Bezugslösung benutzt wird[6].

---

[1] Analyst (Lond.) **74**, 292 (1949).

[2] Daten der Tropfelektrode: m = 1,82 mg sec. t = 3,13 sec in 0,1 n KCl-Lösung bei 25° C, $m^{2/3}\, t^{1/6} = 1{,}80$.

[3] Gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

[4] Brdička, R., Coll. Trav. chim. Tchécoslov. **5**, 148 (1933); vgl. diese Z. **99**, 300 (1934).

[5] Analytic. Chemistry **22**, 930 (1950); ausführlicher in: Coll. československ. Chem. Comm. **15**, 217 (1950).

[6] Oberflächenaktive Substanzen werden bevorzugt am Quecksilbertropfen adsorbiert und verhindern die Sauerstoffadsorption

Die Methode erfordert naturgemäß außerordentlich sorgfältige Auswahl reinster Chemikalien und strengste Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen. Als Bezugssubstanz, die frei von oberflächenaktiven Beimengungen ist, wurde Rohrzucker verwendet, der mit Carboraffin gereinigt und aus Äthylalkohol und Äther krystallisiert war. Mit dieser Substanz hergestellte Standardlösungen zeigten höchste Maxima.

Als günstigste Bedingungen für die Aufnahme der Polarogramme wird angegeben: 26,0 ± 0,05 g Zucker je 100 ml und ein Gehalt von 0,002 n Kaliumsulfat; Capillardurchmesser 0,08 ± 0,001 mm, 3,30 ± 0,05 sec je Tropfen bei offenem Stromkreis bei 20,0 ± 0,3° C. Das Polarogramm wird in üblicher Weise im offenen Gefäß zwischen 0 und — 1,0 Volt aufgenommen. Als Meßgröße wird die Höhe des Maximums vom höchsten Punkt bis zum oberen Rand des Sauerstoffdiffusionsstroms verwendet. Sie wird unter Berücksichtigung der absoluten Galvanometerempfindlichkeit in Mikroampere umgerechnet. Die Meßhöhe schwankt nicht mehr als ± 2 mm bei gleicher Konzentration. Beträgt die Meßhöhe nicht mehr als 5 mm insgesamt, so werden Zuckerlösungen mit 6,5 ± 0,01 g je 100 ml bei erhöhter Meßempfindlichkeit vorgeschrieben. — Mit 1,3 g Zucker können so in 15 min Bestimmungen mit einer Genauigkeit von ± 4% ausgeführt werden. Für die Praxis können die gemessenen Höhen auch auf Werte bezogen werden, die man mit Zusätzen bekannter Mengen Melasse oder anderer Modellsubstanzen (z. B. Methylorange) erhält.

Der Gehalt an oberflächenaktiver Substanz in raffiniertem Zucker geht parallel mit dem konduktometrisch ermittelten Gehalt an anorganischen Salzen und wird daher parallel zu letzterem als neuer Test für den Reinheitsgrad von Zucker verwendet. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan[1] ist von H. Grass und E. Y. Spencer[2] sowie von D. Monnier, L. Roesgen und R. Monnier[3] neu untersucht worden.

Grass und Spencer verwenden als Elektrolyt eine 1%ige Lösung von Kaliumjodid in 50%igem Äthanol, die mit einigen Körnchen Gelatine versetzt wird. Der Diffusionsstrom ist in dem Bereich von 10^{-3} molar bis 10^{-5} molar der Konzentration an dem γ-Isomeren proportional. Oberhalb und unterhalb des angegebenen Konzentrationsbereiches treten Abweichungen von der Linearbeziehung auf. Das Halbstufenpotential liegt bei — 1,35 Volt, die Welle erscheint zwischen — 0,8 und 1,8 Volt.

Das Verfahren wurde für rohes Hexachlorcyclohexan angewendet, ferner wurden synthetische Gemische der Isomeren, Handelsprodukte auf Talgbasis oder mit zugesetzten Quecksilberverbindungen und schließlich Bodenproben untersucht. Die Isomeren, Talg oder die Quecksilberverbindungen haben keinen Einfluß auf die Stufenhöhe. In dem Bereich zwischen 10^{-3} bis 10^{-4} molar sind die Bestimmungen in den synthetischen Proben auf etwa ± 0,5% genau, in den Handelsprodukten ist die Genauigkeit geringer.

Zur Durchführung der Bestimmungen diente eine aus 2 Abteilungen bestehende Zelle. Die eine Abteilung ist eine Kalomelelektrode, die durch Salzbrücke mit der anderen Halbzelle verbunden ist, die die Capillare für die tropfenden Quecksilberelektrode und ein Einleitungsrohr für Wasserstoff oder Stickstoff enthält. Verwendet wurde ein Sargent-Polarograph, Modell XII; Tropfengröße 1,39 mg/sec, Tropfzeit 3,9 sec bei — 1,8 V und 3,8 sec bei — 1,0 V in der Grundlösung bezogen

[1] Vgl. diese Z. **129**, 457 (1949) sowie H. Hasselbach und K. Schwabe, diese Z. **132**, 94 (1951).

[2] Canad. J. Res. (Sect. F) **27**, 368 (1949).

[3] Analytica Chimica Acta **4**, 309 (1950).

auf die gesättigte Kalomelelektrode. Eine passende Menge Probe wird in dem Trägerelektrolyten gelöst oder suspendiert, in die Zelle gegeben. Dann leitet man 20 min lang H_2 oder N_2 durch die Lösung, stellt die Gaszufuhr ab, legt 2 Volt Spannung an das System an und mißt den Strom zwischen $-0{,}4$ und $-1{,}7$ Volt. Der γ-Gehalt ergibt sich aus der Eichkurve, die mit bekannten Mengen von reinem γ-Isomeren gewonnen wird. Verunreinigungen in den untersuchten Proben vergrößern den Reststrom. Deshalb wird für jede Probe die vollständige Kurve aufgenommen und die Stufenhöhe nach dem Tangentenverfahren gemessen.

D. Monnier, L. Roesgen und R. Monnier stellten fest, daß Heptachlorcyclohexan zerstört wird, wenn der p_H-Wert der Lösung $\leq 11{,}5$ ist, während γ-Hexachlorcyclohexan bis p_H 13 beständig ist. Arbeitet man also bei p_H 11,5, so kann der γ-Gehalt einer Probe unabhängig von beigemengter Hepta-Verbindung erfaßt werden.

Zur Bestimmung des γ-Hexachlorcyclohexans in Handelsprodukten löst man 1 g Probe in 80 ml Aceton (wenn notwendig in einem größeren Volumen) und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. In einem 10 ml-Meßkolben mischt man 3 ml Elektrolytlösung (bestehend aus 100 ml 0,02%igen wäßriger Gelatinelösung, 3 g KCl und 150 ml Äthanol), 1 ml Pufferlösung p_H 11,5 (50 ml 0,15 m Na_2HPO_4-Lösung + 75 ml 0,1 n NaOH-Lösung), 0,5 ml 0,2%ige Gelatinelösung, 1 ml Probelösung und füllt mit Aceton-Wassergemisch (6 Vol Aceton, 4 Vol Wasser) zur Marke auf. Hierauf entfernt man den Sauerstoff durch Einleiten von Wasserstoff und polarographiert wie üblich. Der γ-Gehalt wird der gleichartig gewonnenen Eichkurve entnommen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1,5%. Von Proben mit weniger als 8% γ-Gehalt nimmt man größere Einwaagen. A. Kurtenacker.

Nachweis und polarographische Mikrobestimmung von Blei in der Toxiologie führen C. Heusghem, L. Ponsart und R. Lenaers[1] nach extraktiver Isolierung durch Dithizon aus. Das bleiverdächtige organische Material wird mit Salpetersäure und Perhydrol zerstört, die klare Aufschlußlösung durch Molybdänsäure von Phosphaten befreit. Man extrahiert bei p_H 8 mehrmals mit einer 10%igen Lösung von Dithizon in Chloroform, die nun ihrerseits zur Zerstörung des Blei-Dithizonkomplexes mit n Salzsäure ausgeschüttelt wird, so daß das Blei in wäßriger Phase vorliegt. Man macht mit Natronlauge alkalisch, befreit die Lösung mittels eines Stickstoffstromes von Sauerstoff und polarographiert bei 0 bis -1 Volt. Eine Welle bei $-0{,}75$ Volt ist im alkalischen Bereich für Blei charakteristisch. Die quantitative Bestimmung wird, wie üblich, durch Vergleich mit bekannten Gehalten vorgenommen.

1 mg Blei im Aufschluß von 100 g Fleisch oder 500 g Mehl oder in 1 l Harn kann befriedigend genau bestimmt werden; Abweichung 0 bis höchstens 4%.

R. Klockmann.

pH-Messung. Von F. Bahner und E. Neumann[2] wird *ein neues, direkt anzeigendes* pH-*Meßgerät* beschrieben, das als tragbares Instrument auch für Messungen im Freien verwendet werden kann, da es auf Batteriebetrieb abgestimmt ist. Es handelt sich um ein Röhrenvoltmeter mit einer Röhre der D-Reihe (Eingangswiderstand 10^{11} Ohm) mit durch Polystyrol isolierten Anschlüssen für die Meßkette. Die Krümmung der Röhrenkennlinie ist in bekannter Weise durch Stromgegenkopplung im Kathodenkreis von 4 auf 1% herabgesetzt. Das Anzeigeinstrument zeigt 0,06 pH je mm Ausschlag an, Nullpunktskonstanz und Asymmetriepotential der Glaselektrode können in einfacher Weise überwacht bzw. ausgeschaltet werden. Die Meßunsicherheit des Gerätes liegt unter $\pm$ 0,02 pH.

Dem Meßgerät ist eine Meßkette angeschlossen, die aus einer Glaselektrode und zwei Kalomelelektroden als Ableiteelektroden aufgebaut ist. Sie ist als Tauch-

[1] J. Pharmacie Belg. 4, 27 (1949).

[2] Chem. Ing. Techn. 22, 57 (1950).

elektrodenkette ausgebildet. Die mit Schutzglas versehene Glaselektrode (Standardacetat-Füllung) und die Kalomelelektroden sind in einem Kunststoffrahmen fest und handlich eingebaut und durch einen Metallzylinder abgeschirmt. Die Kette wird mit abgeschirmtem Kabel an das Meßgerät angeschlossen.

*Präzisions-*pH*-Messungen mit einer selbsttätig registrierenden Meßanordnung* haben K. A. Kraus, R. W. Holmberg und C. J. Borkowski[1] ausgeführt. Die Verf. verwenden erstmalig auch für Messungen an der Glaselektrode den Weg der Umwandlung der Gleichstrompotentiale in Wechselspannung mit Hilfe eines Vibrationskondensators („Vibrationsrohr-Elektrometer"), eine Versuchsanordnung, die sich bei Ionisationsstrommessungen[2] bereits bewährte. Das Prinzip der automatischen Messung ist folgendes: Wird ein zu messendes Potential an den Vibrationskondensator (Eingangswiderstand $10^{15}\,\Omega$!) angelegt, so erzeugt dieser (Hilfsfrequenz 60 oder 300 Hertz) eine ihm proportionale Wechselspannung, die in üblicher Weise verstärkt werden kann. Mit dem verstärkten Strom wird ein Motor betrieben, der über eine mechanische Kupplung ein Potentiometer in „Nullstellung" bringt, d. h. solange verändert, bis die abgegriffene und dem Vibrationskondensator gegengekoppelte Spannung der zu messenden Spannung genau gleich ist. Die gegengekoppelte Spannung wird abgelesen, wenn sich die Nullage eingestellt hat, was auch durch einen Schreiber registriert werden kann.

Mit dieser Apparatur wurden außerordentlich genaue, auf einige Hundertstel Millivolt übereinstimmende Meßergebnisse erzielt. Die große Genauigkeit dürfte direkte Säurekonzentrationsbestimmungen aus pH-Werten ermöglichen (Hydrolysen). Dies ist dann möglich, wenn der theoretische Wert von 59,15 Millivolt bei 25° C als Potentialdifferenz je pH-Einheit praktisch auch auftritt. Diesbezügliche Versuche ergaben, daß dies für 0,01 bis 0,005 n Salzsäure einwandfrei zutrifft. An Pufferlösungen mit pH 4 und pH 7 wurden aber 60,87 Millivolt je pH gemessen, Werte, deren Abweichungen von der Theorie den experimentellen Fehler übersteigen. K. Cruse.

Über die Zusammensetzung von Glassorten für pH*-Glaselektroden stellte* G. A. Perley ausgedehnte Untersuchungen an, über die er in drei Arbeiten berichtet. In der 1. Arbeit[3] werden verschiedene in Gebrauch befindliche Glassorten besprochen, deren Zusammensetzung, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, im Mol% angegeben ist. Der Verfasser bringt eine Zusammenstellung der Ansichten verschiedener Autoren zu dem Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Leitfähigkeit, den Mechanismus der Potentialbildung und die Größe des Alkali-Fehlers. In bezug auf seine Struktur besteht das Glas bekanntlich aus SiO_4-Tetraedern, die das Netzwerk bilden, und den netzverändernden Alkali- oder Erdalkali-Ionen, die regellos in Zwischenräume des Netzwerks eingestreut sind. Daraus ergibt sich der Einfluß des Verhältnisses von Valenz zum Ionenradius auf die Änderung der Netzstruktur und damit auf die Eigenschaften der Gläser. Da es sich bei den Gläsern nicht um genau definierte chemische Verbindungen handelt, hält der Verfasser eine Änderung der Oberfläche bei der Bespülung mit Wasser für möglich. Besonders bei der Betrachtung des Einflusses von Spurenelementen ist es daher notwendig, genau zu definieren, ob sich das Glas in ruhendem, in fließendem Wasser oder in einer Salzlösung befindet, aus der die Oberfläche noch Ionen annehmen kann.

In seiner 2. Arbeit behandelt Perley[4] 500 verschiedene Glaszusammensetzungen in bezug auf ihre Eignung zur Messung von pH-Werten. Dabei wurden nicht nur

[1] Analytic. Chemistry **22**, 341 (1950).
[2] Le Caine u. Waghorne: Can. J. Res. **19**, 21 (1941).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 391 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 394 (1949).

die elektrischen Eigenschaften berücksichtigt, sondern besonders auch die rein praktischen, wie Entglasungsneigung, Löslichkeit, Stabilität, Erweichungspunkt und Bruchfestigkeit. Es zeigte sich, daß man sehr verschiedene Zusammensetzungen wählen kann, die die theoretische Abhängigkeit des Potentials von dem pH-Wert aufweisen. Die Messungen wurden sehr sorgfältig durchgeführt, jeweils 6 Glaselektroden einer Glassorte wurden gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen und zum Vergleich maß man die Kette Wasserstoff — gesättigte Kalomel-Elektrode. In einer Versuchsreihe wurden die Elektroden in dem Puffer aufbewahrt und alle 24 Std über einige Wochen hin gemessen, in einer anderen Versuchsreihe beließ man die Elektroden in fließendem Wasser, wobei jeden Monat über einen Zeitraum bis zu 4 Jahren gemessen wurde. Die Puffergemische hatten die pH-Werte 1,0, 6,86 und 12,8 (2 n für das Natrium-Ion). Auf Grund der oben zitierten Auffassung über netzbildende und netzverändernde Ionen diskutiert der Verfasser ausführlich den Einfluß von Ionenradius, Koordinationszahl und Valenzzahl. Der durch Natrium-Ionen mit der Zeit hervorgerufene Fehler wird auf Ionenaustausch mit dem Glas zurückgeführt. Der Einfluß der Zusammensetzung des Glases auf den elektrischen Widerstand und diesen Natrium-Fehler wird an Hand zahlreicher Tabellen aufgezeigt. Folgende Ionen wurden berücksichtigt: Na^{+}, K^{+}, Li^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, La^{+++}, Si^{++++}, Be^{++}. Unter diesen hat das Lithium einen besonders günstigen Einfluß, da es durch seinen relativ hohen Hydratationsgrad den Widerstand herabsetzt und durch seine niedrige Koordinationszahl schwer ersetzt wird, also einen niedrigen Natrium-Fehler bewirkt. Erdalkali-Ionen muß das Glas nicht enthalten. Ein Glas folgender Zusammensetzung liefert z. B. eine gute Elektrode: 28 Mol% Li_2O, 3 Mol% Cs_2O, 4 Mol% La_2O_3 und 65 Mol% SiO_2.

Über das Ansprechen der Glaselektroden auf pH-Änderungen berichtet G. A. Perley in der dritten Arbeit[1]. Der Verfasser vergleicht 2 Lithiumgläser mit dem Glas Corning 015. Dabei sind die ersten überlegen, wenn man die Puffer rasch wechselt ohne abzuspülen. Meist ist schon in 24 sec der neue pH-Wert erreicht. Auch beim Übergang vom Puffer zu einer ungepufferten Lösung sind die Lithiumgläser etwas überlegen. Trotzdem ist es zu empfehlen, auch die Lithiumgläser beim Übergang von einer Lösung zur anderen zu spülen. Der Verfasser spült meist 10 min und nach dem Puffer von 12,8 sogar 15 min mit Leitungswasser, bis der pH-Wert des Wassers erreicht ist. Das gründliche Spülen der Elektrode hat besondere Bedeutung, wenn eine schwach gepufferte Lösung gemessen werden soll. Trotz des Spülens stellt sich in schwach gepufferten Proben, z. B. in einem Bodenauszug nur sehr langsam ein konstanter Endwert ein, so daß der Verfasser vorschlägt, schwach gepufferte Lösungen nur unter lebhaftem mechanischen Rühren zu messen, wobei schon nach einer Minute ein konstanter Wert erhalten wurde. Durch den Versand und unsachliche Behandlung kann die Glaselektrode ausgetrocknet sein, wodurch ihr Widerstand erhöht ist. Der richtige Zustand kann aber durch Aufbewahrung in Wasser wieder erreicht werden. In der Geschwindigkeit dieser Wasseraufnahme und richtigen pH-Anzeige ist das Lithiumglas den anderen Gläsern überlegen. Auch gegenüber anormalen Trocknungsarten ist das Lithiumglas verhältnismäßig unempfindlich. O. Sauter.

Wirkungsweise und Theorie der Glaselektrode werden, ausgehend von den seitherigen Anschauungen über diesen Elektrodentyp, neuerdings zusammenfassend und kritisch von L. Kratz[2] erörtert. Es ist bekannt, daß eine restlos befriedigende mathematische Formulierung für den potentialbestimmenden Effekt bis heute noch nicht aufgestellt werden konnte; dies ist nach Ansicht des Verfassers auf die bisher

[1] Analytic. Chemistry **21**, 559 (1949).

[2] Glastechn. Ber. **23**, 35 (1950). Vgl. auch die umfassende Monographie Kratz, L.: Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Frankfurt/Main 1950, S. 244—258.

zu wenig umfassende Mitberücksichtigung der strukturellen Verhältnisse im unzersetzten Glas, ebenso der verschiedenartigen chemischen Angriffsreaktionen zwischen Glas und Lösung zurückzuführen. Doch kann trotz mancher Erkenntnislücken schon jetzt etwa das Folgende gesagt werden: Der Wirkung nach ist im wesentlichen zwischen 3 Arten des Glasangriffs zu unterscheiden. Einer von diesen wird durch Wasser und verdünnte Säuren hervorgerufen und besteht strukturmäßig in einem Austausch ionenartig gebundener Basen gegen H^+-Ionen der Lösung. Im Gleichgewichtszustand ist die Membranoberfläche mit Kiesel-Gel bedeckt, das, sowohl mit dem unzersetzten Glas als auch mit der Lösung im Phasenkontakt stehend, für das normale Ansprechen der Elektrode im linearen Bereich (pH 1—9) als potentialbedingend zu betrachten ist. Eine zweite Art von Glasangriff wird durch Lauge bewirkt. Hier scheint eine Zerstörung des Netzwerkes in Form einer Sprengung von Sauerstoffbrücken zwischen Si-Atomen vonstatten zu gehen, also chemische Auflösung der Kieselsäure (unter Silicatbildung) einzutreten (pH > 9). Endlich ist in beträchtlich sauren Medien (pH < 1) mit einem beginnenden Wasserentzug des Gels unter Schrumpfung zu rechnen. Bemerkenswerterweise decken sich die beginnenden Funktionsstörungen der Glaselektrode recht genau mit diesen „kritischen Punkten" des Angriffsmechanismus, so daß hier mit gutem Grund kausale Zusammenhänge zu vermuten sind. Ein endgültiges Bild dürfte jedoch nach Ansicht des Verfassers erst mit weiterer Erforschung der glasstrukturellen Feinheiten zu erwarten sein.

Colorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15. In 2 Arbeiten berichten N. Konopik und O. Leberl[1] über 7 Farbstoffe, die im alkalischen Bereich von pH 10 15 titrimetrisch bzw. bathmometrisch verwertbare Farbumschläge aufweisen. Die Farben, deren Tönungen aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen sind, zeigen gegen Alkali und Alkalisulfid hinreichende Beständigkeit und erweisen sich auch im Selenzellen-Colorimeter als geeignet. Gebrauchskonzentration der Farbstoffe

Tabelle.

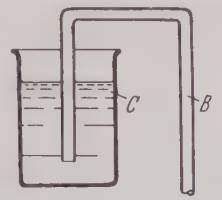
Nr.	Indikator	Klasse	Umschlag pH	Umschlag Farbe	Halbwertstufen und Salzkorrektur bei visueller Bestimmung normal an NaCl 0,0	0,5	1,0	2,0	Korrektur im Lange-Color.
247	Neutralblau R	Azo	11—12	blau-rosa	11,22		—		—
248	Neutralblau B	„	11—12	blau-rot	11,29	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,19	— 0,03
567	Chromecht-orange R . . .	„	11—13	gelb-rot	11,71	— 0,03	— 0,08	— 0,10	+ 0,04
245	Lanacylviolett .	„	11—13	violett-orange	12,12	+ 0,07	+ 0,12	+ 0,22	+ 0,05
531	Carbazolgelb W	„	12—14	gelb-rot	~ 13,7	—		—	—
617	Chlorantin-lichtblau GLN	„	13—14	blau-violett	~ 13,8	—			—
1015	Coelestinblau .	Oxazin	14—15	blau-rotviolett	~ 14,7	—	—	—	

etwa 1%. Von den Indicatoren 245, 247, 248 und 567 (siehe Tabelle) werden aus genauesten Extinktionsmessungen (deren Zahlenresultate und Diagramme in der Originalarbeit ausführlich wiedergegeben sind) die *exakten* Halbwertstufen und Salzfehler ermittelt, für die restlichen 3 Farbstoffe werden die Halbwertstufen

[1] Monatsh. Chem. (Wien) **79**, 586 (1948); **80**, 420 (1949).

graphisch *angenähert* bestimmt[1]. Die Hauptergebnisse beider Arbeiten sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt: R. Klockmann.

A. J. Geršević[2] gibt Anweisungen für die Handhabung eines *Bleistift-Colorimeters*, über das bereits berichtet wurde[3]. Bei gefärbten Flüssigkeiten wird ein Filterpapierstreifen 5—10 min in die zu prüfende Flüssigkeit eingetaucht und mit dem Indikatorstift ein Stück auf dem nicht gefärbten Teil des feuchten Papiers gezogen. Bei viscosen Flüssigkeiten werden 2—3 Tropfen der Substanz auf das Filterpapier getragen und dasselbe mit einem anderen Filterpapier zugedeckt, wobei die nichtgefärbte Flüssigkeit von dieser aufgesogen wird. A. Trofimow.



Laboratoriumsapparate und Geräte. *Einen Schwefelwasserstoffapparat für qualitative Halbmikrozwecke* beschreiben J. T. Stock und P. Heath[4]. Ein starkrandiger 500 ml-Rundkolben *A* (Abb. 1) ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der gegen Herausschleudern mit einer Drahtschlinge gesichert ist. Durch eine 50—70 cm hohe Heberröhre *B* kann 1 : 4 verdünnte Schwefelsäure aus einem Vorratsgefäß *C* zufließen. Für die Aufnahme einer etwa 6 cm langen Stange Schwefeleisen legt man ein 8 cm langes Glasröhrchen *F*, das unten zu einer Spitze mit der Öffnung von 2 mm ausgezogen ist, in den Rund.

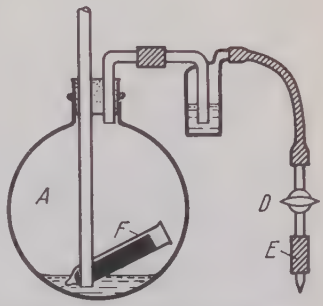


Abb. 1. Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat nach Stock und Heath.

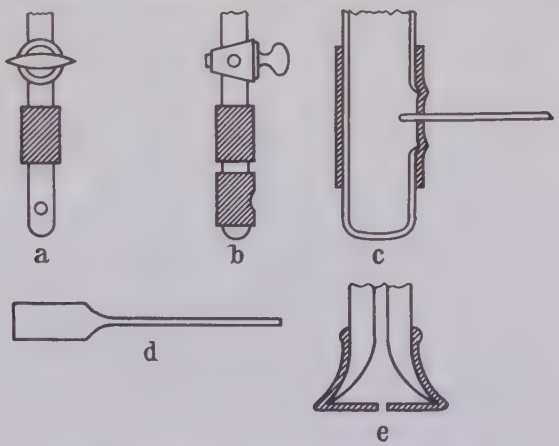


Abb. 2. Einzelheiten zur Ableitung des H_2S-Gases.

[1] Aus den Kurven der Extinktion als Funktion des pH-Wertes bei konstanter Wellenlänge (den sog. „Isochromaten").

[2] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1382 (1949).

[3] Vgl. diese Z. **130**, 62 (1949/50).

[4] Metallurgia **41**, 171 (1950).

kolben; das hintere weite Ende lagert erhöht an der Kolbenwandung an und kann mit einem Platindraht am Stopfen befestigt werden. Die nach der Waschflasche folgende Gaseinleiteröhre endet mit einem Absperrhahn *D* und dem Bunsenventil *E*; das über dessen seitliche Öffnung übergezogene Stückchen Gummischlauch wird mit einer heißen Nadel durchbohrt, so daß eine Capillare von etwa 0,3 mm äußerem Durchmesser als Einleiteröhrchen dicht anschließend eingesteckt werden kann. Verschiedene Ausführungsformen werden erwähnt (Abb. 2). Es empfiehlt sich, für jede Operation neue Capillaren zu nehmen, wodurch ein Reinigen entfällt. Durch Ansaugen wird die Luft verdrängt und der Apparat betriebsfertig gemacht. Er erfordert erst nach Tagen eine Neubeschickung und hält längere Zeit dicht. Für eine Verzweigung mit mehreren gleichzeitigen Einleitungen, die einen größeren Druck erfordern, ist ein kleiner Kipp-Apparat am Platze.

H. Zellner.

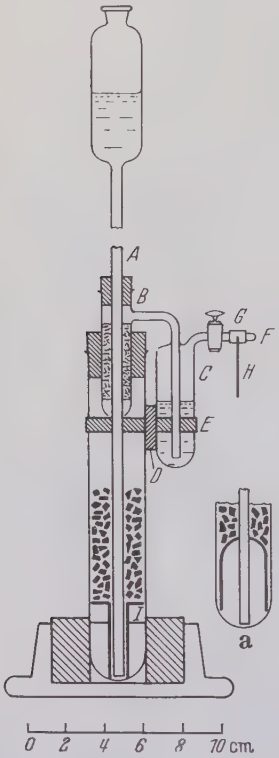


Abb. 3. Mikro-Schwefelwasserstoffapparat mit innen angebrachter Trockenwaschflasche nach Stock u. Mitarb.

Den *Mikro-Schwefelwasserstoffapparat* nach Lidstone-Wilson[1] haben J. T. Stock, P. Heath und W. Marshment[2] in einigen Punkten verbessert. Bei der neuen Anordnung (siehe Abb. 3) sitzt die mit Glaswolle gefüllte Trockenwaschflasche *B* im Stopfen des Entwicklungsfäßes, und der Stiel *A* des Säurebehälters geht durch dieselbe hindurch. Die mit Wasser gefüllte Waschflasche *C* wird mittels Gummiband *E* gegen die Korkscheibe *D* gedrückt. Das Gasaustrittsrohr ist bei *F* zugeschmolzen; dafür ist etwa 10 mm vor dem Rohrende, 45° nach unten versetzt, ein 3 mm weites Loch angebracht, über das ein dünner Gummischlauch *G* geschoben wird. Dieser ist mit einer feinen Öffnung versehen, durch welche das auswechselbare Einleitungsrohr *H* von etwa 0,3 mm Weite gesteckt wird. Die Scheibe *I*, auf welcher das Eisensulfid aufliegt und es vor der Einwirkung der abgelaufenen Säure schützt, wird zweckmäßig durch die in a abgebildete Anordnung ersetzt.

Zur *Aktivierung des Zinks bei der Entwicklung von luftfreiem Wasserstoff*[3] behandelt S. H. Tucker[4] das Zink im Entwicklungsapparat mit 3—5%iger Kupfersulfatlösung. Das auf diese Weise aktivierte Metall reagiert sofort mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure, und bei Unterbindung des Säurezutritts hört die Gasentwicklung unverzüglich auf. Der Wasserstoff wird mit festem Kaliumcarbonat, wäßriger Quecksilber(II)-chlorid- und alkalischer Kaliumpermanganatlösung gewaschen und ist dann sehr rein.

Eine Universal-Mikroapparatur, die sich für die mannigfaltigsten chemischen Operationen wie Filtrieren, Extrahieren, Erhitzen am Rückflußkühler, Homo-

[1] Lidstone, A. G., C. L. Wilson und D. W. Wilson, Metallurgia **35**, 171 (1947).
[2] Metallurgia **41**, 345 (1950).
[3] Tucker, S. H., Analyst **64**, 410 (1939); **67**, 320 (1942); Chem. and. Ind. **1945**, 270.
[4] Analyst **75**, 170 (1950).

genisieren, Zentrifugieren und Trocknen ohne Gefäßwechsel eignet, hat Cl. A. Dubbs[1] entwickelt. Das in sich geschlossene, aus mehreren Teilen bestehende Gerät wird besonders für Arbeiten mit sehr giftige Gase entwickelnden oder radioaktiven Stoffen empfohlen.

Eine Mikro-Spritzpipette, die in vielen Fällen vor der üblichen Spritzflasche Vorteile bietet, beschreibt G. Gorbach[2]. Das Instrument (Abb. 4) besteht im wesentlichen aus einem im Spitzenteil in Milliliter und Zehntelmilliliter geteilten Meßrohr, einer dahinter-ausgeblasenen Füllblase mit zwei kleinen Ausstülpungen, die als Füßchen dienen, und einem Spritzballon am schwach abgebogenen hinteren Teil. In der Pipette können Reagenzien verschiedener Art am Arbeitsplatz vor Staub geschützt aufbewahrt und jederzeit griffbereit gehalten werden.[3]

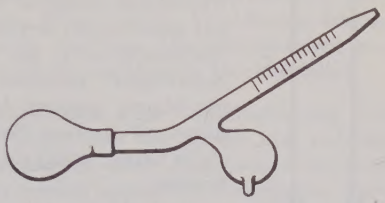


Abb. 4. Spritzpipette nach G. Gobbach.

A. Eichler.

Eine behelfsmäßige Mikrobürette kann nach J. T. Stock und M. A. Fill[4] aus einer gewöhnlichen 1 ml-Meßpipette auf einfache Weise hergestellt werden. Etwa 40 mm vom Mundstück wird der Hals der Pipette haarnadelartig und dann im rechten Winkel gebogen (Abb. 5). Das Mundstück wird etwas ausgeweitet und eine Gummikappe darübergezogen. Der Haarnadelbogen darf nur so groß sein, daß man einen gewöhnlichen Schraubquetschhahn darüberschieben kann. Mit Hilfe eines Mikrolötrohres wird ziemlich am oberen Ende des Bogens ein kleines Loch angebracht. Gleichzeitig wird beim Erhitzen durch leichtes Reiben mit feiner Carborundumpaste das Glasrohr viereckig gestaltet. Über die Klappe des Quetschhahnes wird ein Stück enger geschmeidiger Gummischlauch geschoben, die Klemme über den Bogen geschoben und so befestigt, daß der Gummischlauch das Loch schließt. Nun kann man mit Hilfe der Gummikappe die Bürette füllen. Zur Benutzung der Bürette wird der Quetschhahn leicht gelöst. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, ein Stück Gummi auch an der Unterseite der Druckseite der Klemme zu befestigen. Die Klemme wird so angezogen, daß die Bürette gerade nicht mehr tropft. Leichter Druck am Kopf der Schraube drückt den Gummi zusammen, so daß ein dünner Luftstrom durch das Loch eindringen kann und die Bürette tropft. Wenn der Fingerdruck nachläßt, hört das Tropfen sofort auf.

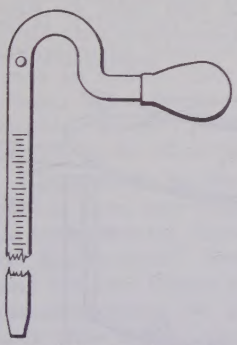


Abb. 5. Mikrobürette nach Stock und Fill.

Zentrifugiertiegel werden von G. Beck[5] als praktischer Behelf bei gravimetrischen Arbeiten empfohlen. Das Zentrifugierrohr *a* (Abb. 6) steckt mit dem nicht zu kurzen Schliffe *c* in dem Tiegel *b* aus Pyrexglas oder Porzellan[6]. Der Schliff hält

[1] Analytic. Chem. **21**, 1273 (1949).
[2] Mikrochemie (Wien) **34**, 183 (1949).
[3] Bezugsquelle: P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4.
[4] Metallurgia, Manchr. **41**, 170 (1950).
[5] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 245 (1950).
[6] Bezugsquelle: Firma C. Kirchner A.G., Bern.

bei gutem Sitz dicht, er kann aber auch mit Isoamylalkohol, Acetylentetrabromid oder Paraffinöl eingerieben werden. Zur Ausführung der Bestimmung wird die Flüssigkeit samt Niederschlag in die Röhre gegossen, abzentrifugiert und der im Tiegel befindliche Niederschlag mit einem Glasstab beim Auswaschen umgerührt. Nach dem Auswaschen wird der Tiegel abgenommen und getrocknet oder geglüht. Krystalline, amorphe und gelatinöse Niederschläge können gleich gut zentrifugiert werden. Niederschläge, die teilweise durch Oberflächenspannung am Meniskus festgehalten werden, werden zentrifugiert, nachdem man eine 1 cm hohe Schicht Aceton auf die Lösung gegossen hat. Die Tiegel sollen in einer Zentrifugierhülse mit flachem Boden stehen und seitlich etwa 0,5 mm Abstand haben, damit sie nicht eingeklemmt und zusammengedrückt werden.

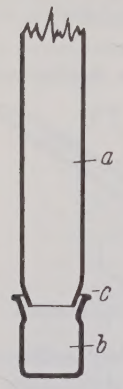


Abb. 6. Zentrifugiertiegel nach G. Beck.

Eine Mikromuffel zum Universalheizstativ beschreibt G. Gorbach[1]. Die Muffel, mit der man Temperaturen bis 1000° C erreichen kann, besteht aus 2 Teilen, der eigentlichen Mikromuffel und dem Deckel, durch den der Strom zugeführt wird. Mit einem Handgriff kann man den Deckel auch im Betrieb abheben, wobei sich die Muffel sofort stark abkühlt und man bei wesentlich niedrigerer Temperatur neue Proben zuführen kann. Praktischerweise verwendet man zusätzlich einen Schiebewiderstand. Die Muffel kann mit Hilfe eines passenden Ringes auf das Universalheizstativ nach Gorbach aufgesetzt werden. Der Strom ist erst dann eingeschaltet, wenn die Kontaktstifte des Deckels in die Kontakthülsen der Muffel eingreifen. Der Kontakt wird durch das Eigengewicht des Deckels gegeben. Die Muffel ist mit Schamotteringen ausgekleidet, die den Heizkörper enthalten. Außerdem haben sie je 2 gegenüberliegende Bohrungen, die zur Einführung eines Thermoelemtes bzw. zur Luftzirkulation dienen. Man kann die Öffnungen mit einem Ring mehr oder weniger schließen[2]. K. H. Lichtenberger.

Ein praktisches Zugschirmchen für Laboratoriumsbrenner beschreibt J. Hoogland[3]. Es soll auch bei kräftiger Luftbewegung im Laboratorium ein gleichmäßiges Brennen des Bunsenbrenners gewährleisten. Das Schirmchen (Abb. 7) kann aus einer Konservendose von 1 l Inhalt hergestellt werden. Der Boden wird bis auf vier Lippen ausgeschnitten, die in der in der Abbildung angegebenen Weise nach außen umgebogen werden. An der Seite wird ein rechteckiges Fenster herausgeschnitten. Dieser Zugschirm wird dann mit den nach außen geklappten Lippen in einen Dreifuß eingehängt. L. Acker.

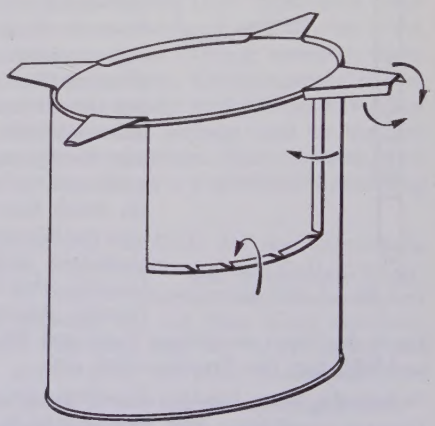


Abb. 7. Zugschirmchen.

[1] Mikrochemie (Wien) **34**, 189 (1949).
[2] Bezugsquelle ist die Firma P. Haack, Wien.
[3] Chem. Weekbl. **45**, 378 (1949).

Chromatographische Analyse. Einen bei aller Kürze inhaltsreichen und prägnanten Überblick über das Gesamtgebiet gibt A. ROUDIER[1]. Es ist dem Verfasser gelungen, alles Wissenswerte: Grundlagen und Theorie, die gebräuchlichsten Apparate und Reagenzien sowie die Technik der Säulen-, Verteilungs- und Papierchromatographie (einschl. modernerer Modifikationen wie der „Retentionsanalyse") auf rund 16 Seiten so faßlich darzustellen, daß auch der auf diesem Gebiet nicht Bewanderte zu einem vollen Verständnis des Wesens und der praktischen Durchführung der Chromatographie gelangen kann. 22 instruktive Abbildungen erleichtern dieses Verständnis weiterhin; eine große Zahl von Literaturhinweisen vermittelt dem Benutzer eine wertvolle Auswahl der wichtigsten Originalstellen.

„*Chromatographische Trennungen*" betitelt sich eine Veröffentlichung von H. H. STRAIN[2], die in referierender Form knapp aber anschaulich und vielseitig über die Grundlagen und über neuere Fortschritte dieser Analysenart berichtet. Unter Zitierung von 152 Schrifttumsstellen werden apparative Neuerungen, Fortschritte der Arbeitstechnik unter Einbeziehung der Papierchromatographie (deren grundsätzliche Zusammenhänge mit der klassischen „Säulenmethodik" besonders herausgestrichen werden), ferner Neuheiten auf dem Gebiet der Adsorbentien, die Bedeutung und Auswahl geeigneter Lösungsmittel und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Chromatographie behandelt, der letztere Punkt in Form einer Tabelle, die für nahezu 50 (meist organische) Stoffe und Stoffgruppen zugleich das geeignete Adsorbens und jeweils als günstig erprobte Lösungsmittel angibt. Ein kurzer Schlußabschnitt, gleichfalls mit zahlreichen Zitathinweisen versehen, ist den Prinzipien und der Theorie der Chromatographie gewidmet.

Die chromatographische Trennung des Actiniums von Lanthan gelingt J. T. YANG und M. HAÏSSINSKY[3] nach dem Prinzip der fraktionierten Elution, und zwar nach Adsorption der Ionen auf Kunstharzaustauschern mittels komplexbildender Citratlösung als Eluans. Diese einfache und schnelle Methode war auf dem Gebiet der seltenen Erden bereits von mehreren amerikanischen Forschern[4] mit Erfolg angewendet worden[5], jedoch stand speziell bei Actinium-Lanthan die Klärung der Reihenfolge der Eluierbarkeit noch aus.

Verfahren. Es fanden Verwendung Lanthan und Actinium radioaktiver Herkunft in Form ihrer Nitrate und in Mengen von 10—100 mg des ersteren, 10^{-7} mg des letztgenannten Elements. *Ionenaustauscher:* Amberlit IR—100 von „100 bis 150 Maschenweite". Das Harz wird zunächst mit 6%iger Salzsäure behandelt, dann mit dest. Wasser gewaschen und mit der nämlichen Ammoniumcitratlösung (besonders wegen des gleichen pH-Werts) behandelt, die zur späteren Elution dient (siehe unten). Als Säule wurde eine solche von 48 cm Höhe und 10 mm ⌀ gewählt. — Es werden 10—15 ml leicht angesäuerte Lösung der Nitrate auf die Säule gegeben, mit 30 ml dest. Wasser gewaschen und die Elutionslösung aus einer Vorratsflasche mit der gleichbleibenden Geschwindigkeit von 0,7—0,8 ml/min

---

[1] Chim. anal. **32**, 220, 247, 277 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 75 (1949).

[3] Bull. Soc. chim. France **1949**, 546.

[4] TOMPKINS, E. R., J. X. KHYM und W. E. COHN: J. Amer. chem. Soc. **69**, 2769 (1947); MARINSKY, J. A., L. E. GLENDENIN und C. D. CORYELL: ebenda S. 2781; SPEDDING, F. H., A. F. VOIGT u. a.: ebenda S. 2786; HARRIS, D. H., u. E. R. TOMPKINS: ebenda S. 2792; TOMPKINS, E. R.: ebenda **70**, 3520 (1948).

[5] In der Gruppe der seltenen Erden wurde die Elutionsreihe La > Ce(III) > Pr > Nd > Pm > Sm usw., in der Gruppe der alkalischen Erden die Reihe Ra > Ba > Sr festgestellt.

zulaufen gelassen. Das Eluat tropft über einen in horizontalem Glasrohr angebrachten GEIGER-MÜLLER-Zähler, der unmittelbar die Aktivitäten und somit in zeitlicher Folge die Gehalte an Lanthan und Mesothorium 2 (Isotop des Actiniums) zu bestimmen gestattet. *Elutionsmittel:* Ammoniumcitrat-Lösung von 0,5—7% Gesamtcitronensäure; pH ca. 3,8—5,5. Sämtliche Citratkonzentrationen waschen das Actinium *nach* dem Lanthan aus. Die Trennung wird mit abnehmender Citratkonzentration vollkommener. R. KLOCKMANN

Über eine papierchromatographische Submikro-Trennung und Bestimmung von Aluminium, Eisen und Titan berichten A. LACOURT, G. SOMMEREYNS, E. DEGEYNT, J. BARUH und J. GILLARD[1]. Man bringt einen Tropfen der Salzlösung mit 1—10 γg Metallgehalt mit Hilfe einer Horizontal-Kapillarbürette (0,01 ml $\pm$ 0,0002 ml) auf die übliche Stelle (3,5 cm vom Kopfende) eines Streifens Filtrierpapier (Whatman Nr. 1). Die Trennungsmöglichkeit ist sehr vom pH-Wert abhängig. Die besten Ergebnisse von den untersuchten wasserlöslichen organischen Reagenzien lieferte 6,5 n Ameisensäure. Chloride und Nitrate der Metalle verhalten sich verschiedenartig. Chloride sind vorzuziehen. Für qualitative Zwecke wird der Papierstreifen getrocknet und dann mit einem geeigneten Reagens besprüht oder eine gewisse Zeit in einer gesättigten Atmosphäre des Reagenses (Schwefelwasserstoff oder Ammoniak) belassen. Für quantitative Zwecke genügt einmaliges Entwickeln. Es wird die in gewisser Zeit von Tropfen und Frontlinie erreichte Entfernung gemessen, um dann in weiteren Chromatogrammen die Tropfen ohne Entwicklung lokalisieren zu können. Eine ausreichende Trennung wird nach 60 min erreicht. Nach dem Trocknen zerschneidet man die Streifen und jeder Teil kann dann für sich eluiert und bestimmt werden. Aluminium wird quantitativ mit Wasser von 80° C eluiert. Eisen und Titan mit einer Mischung von Essigsäure und Salzsäure. Danach bestimmen die Verfasser das Aluminium mit Aluminon spektralphotometrisch, ebenso Eisen und Titan mit Tiferron nach YOE und Mitarb.[2]. O. SAUTER.

[1] Nature **163**, 999 (1949).

[2] J. Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 111 (1944); **19**, 100 (1947); vgl. diese Z. **129**, 181 (1949).

Druckfehler-Berichtigung.

In Band 132, Seite 213:

15. Zeile von unten soll es heißen „CARREZschen Lösungen" statt CARRÉschen Lösungen.

4. Zeile von unten soll es heißen „Rohprotein" statt Rohfaser.